

# Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 1.

8. Juli.

## Apparate.

J. H. Lester, *Versuchsform eines Dampferzeugers mit Gasheizung*. In ein Kupferrohr von 50 cm Länge und 4,8 mm innerer Weite läßt man an dem einen Ende ein aus Luft und Leuchtgas im richtigen Mengenverhältnis hergestelltes Gasgemisch unter einem gewünschten Druck einströmen, das dicht neben der Eintrittsstelle elektrisch entzündet wird. Um dieses als Verbrennungskammer dienende Rohr liegt ein Mantelrohr, das vom inneren Rohr nur 1,6 mm entfernt ist. Durch diesen engen Zwischenraum fließt W. dem verbrennenden Gase entgegen u. nimmt alle Verbrennungswärme auf, so daß höchstens 5% verloren gehen. Bei etwas längerer Röhre kann die Vorrichtung als Calorimeter verwendet werden. Im Verbrennungsrohr kann durch Druckregulierung eine 20 cm lange Flamme erzielt werden; die Verbrennungsgase sollen nicht mehr als 0,5% Sauerstoff oder Kohlenoxyd enthalten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 433—34. 15/5. [7/2.\*]) FRANZ.

Woithe, *Eine Präzisionsaugvorrichtung für Meßpipetten*. Die Vorrichtung soll für das Arbeiten mit besonders giftigem, infektiösem oder ekel erregendem Material dienen, ferner um geringe Mengen von Fl. dosiert aufzusaugen u. ausfließen zu lassen, zum restlosen Abhebern von Fl., die über Bodensätzen stehen und zum genauen Bestimmen der Tropfengröße. Die Saugvorrichtung besteht aus einer kleinen, etwa 5—7 ccm fassenden Spritze, die an der Pipette mittels U-förmigen Ansatzrohres und seitlich an ihrer Fassung angebrachten federnden Haltern fest und doch leicht auslösbar verbunden wird. Die Vorrichtung läßt sich an jede Meßpipette für Auslauf anbringen; sie wird von der Firma PAUL ALTMANN in Berlin angefertigt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 401—4. Mai.) PROSKAUER.

H. Determann, *Ein einfaches, stets gebrauchsfertiges Instrument zur Messung der inneren Reibung von Flüssigkeiten*. Der für physiologische Zwecke konstruierte App. ist für alle Unterss. brauchbar. An die Glascapillare schließen sich nach beiden Enden sanduhrförmige Meßgefäße, die genau das gleiche Volumen haben, an die Gefäße wieder zum Füllen dienende Capillaren, ebenfalls vom gleichen Volumen. Das Viscosimeter ist mit einem Wassermantel umschlossen, das ein Thermometer enthält. Der App. ist in einer Gabel leicht drehbar montiert, so daß man mit derselben Menge Fl. schnell hintereinander mehrmals messen kann. Man eicht den App. mit W. von etwa 20° (lineare Interpolation bei kleinen Temperaturdifferenzen). Der App. ist von B. B. CASSEL-Frankfurt a/M. zu beziehen. (Physikal. Ztschr. 9. 375—76. 1/6. [30/3.]) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stübling, *Quecksilberkathode für elektrolytische Zwecke*. Quecksilber geht nicht durch enge Maschen eines Netzes oder Siebes hindurch. Das Netz, Sieb oder dergl. darf selbst nicht leiten. Verschiedene Zellen mit solchen Quecksilberkathoden werden beschrieben und abgebildet. Z. B. wird die Kathode (Boden einer einsetz-

baren Zelle) oberhalb der Anode angebracht, die Kathode mit W. überschichtet. Die Ränder des Siebes werden, damit die Quecksilberschicht dort nicht zu dünn wird, aus Eisenblech, das mit Na-Amalgam plattiert ist, angefertigt. Auch kann man die Kathode als senkrechte Scheidewand, die die Zelle in zwei Kompartimente teilt, montieren. Etwas Amalgam an den mit Hg gefüllten Aussparungen des Diaphragmas gibt dem Hg mehr Halt. Solohe und ähnliche Zellen eignen sich z. B. zur Darst. von NaOH aus NaCl-Lsgg. (Elektrochem. Ztschr. 15. 31—33. Mai. Zürich.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

P. A. Levene u. D. D. Van Slyke, *Zur Methodik der Destillation der Aminosäureester mittels der Geryk-Pumpe*. Vf. erhalten ein hohes Vakuum, indem sie die Dämpfe mittels  $H_2SO_4$  adsorbieren. Das Gefäß, das sonst zum Einstellen in fl. Luft gebraucht wird, ist erst mit Glaswolle und dann mit  $H_2SO_4$  gefüllt und steht in einer Kältemischung. Die Dest. wird, wie üblich, bis  $70-80^\circ$  bei 10 bis 12 mm Druck mit der Wasserstrahlpumpe ausgeführt und dann mit der GERYK-Pumpe fortgesetzt. Auf diese Weise werden 0,4—0,25 mm Druck erreicht. (Biochem. Ztschr. 10. 214. New-York. ROCKEFELLER Inst. f. med. Research.) ROMA.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Schtschukarew, *Über die innere Energie gelöster Stoffe*. (I. Mitteilung.) Vf. hat seine Unterss. über die Änderung der Energie gasförmig-flüssiger Systeme in der Nähe ihrer kritischen Temperatur auch auf fl. Phasenpaare ausgedehnt und kommt dabei für Phenol-Wasser zu folgenden Schlüssen: 1. Die Kurven der inneren Energie des im W. gelösten Phenols sind bei Temperaturen höher als seine kritische Lösungstemperatur, nach der Seite der Abszissenachse konvex. — 2. Ihre Krümmung vermindert sich bei der Annäherung an die kritische Lösungstemperatur. — 3. Bei dieser stellt sich die Abhängigkeit der inneren Energie des gelösten Phenols von seiner Konzentration als eine der Abszissenachse fast parallele Gerade dar. — 4. Daraus folgt, daß bei dieser Temperatur  $\frac{dE}{dC} = 0$ , wenn  $E$  die Energie u.  $C$  die Konzentration bedeuteten, d. h., daß die Mischungswärme der verschiedenen konz. Phenollsgg. bei dieser Temperatur gleich Null ist. — 5. Man kann daraus die innere Energie der Phenol-Wasserslgg. als additive Größe  $E_W + n E_{Ph}$  darstellen, wo  $n$  die Zahl der Mole Phenol auf ein Mol W. bedeutet. Nimmt man  $E_W = 877,6$  für das Intervall  $69-20^\circ$ , so ist  $E_{Ph} = 5500$ . Die direkten Messungen der Energie des reinen Phenols für dasselbe Intervall geben nur 4437 u. 4460, also im Mittel 4450 pro Mol. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 601—6. 28/4. 1908. [Dez. 1907.] Moskau. Phys. Inst. Lab. Prof. LUGININ.)  
LEIMBACH.

G. D. Hinrichs, *Über die Meßbarkeit der Atomgewichte* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 715; C. 1907. II. 1959; Moniteur scient. [4] 21. II. 733; 22. I. 155; C. 1907. II. 1958; 1908. I. 1240). Vf. rekapituliert seine Methode der Berechnung der Atomgewichte und die auf diese Weise erhaltenen Resultate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 971—73. 11/4.)\*  
GROSCHUFF.

Philip Blackman, *Über eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten*. (III. Teil.) Vgl. Teil I. u. II. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 768. 881; C. 1908. I. 1514. 1515. Bei Ausführung der beschriebenen Methode ergibt sich eine Fehlerquelle dadurch, daß beim Anheizen des Vergasungsrohres vom Hg zurückgehaltene

Luftblasen in den Gasraum steigen; man trägt diesem Umstande dadurch Rechnung, daß man, nach Beendigung des Vers., das über dem Hg befindliche Gasvolumen bei Zimmertemperatur nochmals abliest. Es ergibt sich in der Regel eine Vergrößerung um 0,1—0,4 ccm. — Der App. gestattet, kleine Quantitäten Substanz weit unterhalb ihres normalen  $Kp_{760}$  im partiellen Vakuum zu vergasen. Für genaue Messungen müssen Korrekturen angebracht werden; für das Volumen des Wägeglasses + Substanz bei der Ablesung des Luftvolumens; für das Volumen des Wägeglasses beim Bestimmen des Rauminhaltes nach dem Vergasen; ferner für den Dampfdruck des Hg oberhalb 100°, für die Krümmung des Hg-Meniscus und für die Ausdehnung des Glases und des Hg. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln läßt sich das Verf. auch zur *Gewichtsbest. der Komponenten eines Gemisches zweier Substanzen* oder zur Feststellung von Verunreinigungen in einer gegebenen Substanz verwerten; es müssen nur die DD. der Komponenten und ihr Gesamtgewicht bekannt sein. Vf. gibt eine Gleichung, mittels deren man direkt den gesuchten Prozentgehalt aus den beobachteten Daten berechnen kann. Einige angeführte Beispiele, deren Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt sind, zeigen die Brauchbarkeit der Methode. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1588—91. 23/5. [25/3.] London N. E. HACKNEY Technical Institute.) JOST.

**O. Lehmann, Flüssige Krystalle, Myelinformen und Muskelkraft.** Das Lecithin ist eines der schönsten Demonstrationsobjekte für flüssige Krystalle, wenn man als Lösungsmittel nicht absol., sondern etwas wasserhaltigen A. nimmt. Es entspricht in seinem Verhalten dem Ammoniumoleat. Mit stärkerem Wasserzusatz erhält man Myelinformen. Solche entstehen also auch in einer homogenen Lsg., nicht nur an der Grenze zweier Lsgg. Lecithin ist in A. l., in W. unl., in einem Gemisch beider scheidet sich beim Abkühlen der Überschuß an den bereits vorhandenen Tropfen aus. Jeder Tropfen überzieht sich mit einer gleichmäßigen flüssig-krystallinischen Haut, in der die optische Achse überall radial steht. Ein hohler, fl. Sphärokrystall zeigt daher in jeder Lage ein schwarzes Achsenkreuz. Auch die B. bakterienartiger Stäbchen ist leicht zu erklären. Die vielgestaltigen Erscheinungen sind Wrkgg. der Gestaltungskraft im Verein mit der Oberflächenspannung.

Die übrigen Fälle, in denen Myelinformen beobachtet sind, werden durchgesprochen (z. B. beim Mischen von Fettsäuren, Glycerin und Cholesterin). Die B. von Myelinformen ähnelt der B. der Pseudopodien bei Amöben. Die Myelin bildenden Stoffe sind im Protoplasma enthalten. Die Gestaltungskraft spielt auch bei den Protoplasmabewegungen mit. Die kontraktile Formelemente sind durchweg positiv einachsigt doppelbrechend. Die Umlagerung der Teilchen, die die Bewegung herbeiführt, muß chemischen Ursprungs sein, wie die Energie der Muskelarbeit. Der Gedanke wird weiter ausgeführt (Umwandlung der Moleküle infolge eines vom Nerven abgeschiedenen Katalysators, Rückbildung bei der Erschlaffung). Die Quellung beruht nicht auf einfachem Eindiffundieren von W. in die Poren der Waben, sondern auf der B. eines Hydrats. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 321—30. 15/5. [13/4.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Jean Perrin, Die molekulare Beweglichkeit und die Brownsche Bewegung.** Nach Zentrifugieren einer Gummiguttemulsion u. Verdünnung des abzentrifugierten Teiles konnte Vf. bei Dunkelfeldbeleuchtung die kolloidalen Körner in verschiedenen Niveauhöhen zählen. Er fand mit steigender Niveauhöhe geometrische Zunahme der Teilchen u. eine Gleichgewichtsverteilung, die dem eines unter der Wrkg. der Schwere im Gleichgewicht befindlichen Gases entspricht. Durch theoretische (cf. Original) Erwägungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß die mittlere kinetische Energie eines

kolloidalen Teilchens gleich ist der eines Moleküls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 967—70. [11/5.\*].) LÖB.

**B. Springfeldt**, *Die Elektrochemie im Jahre 1907*. Forts. von Elektrochem. Ztschr. 14. 206. 254; C. 1908. I. 789. 1444. Die Erzeugung bestimmter Prodd. wird meist nach den Patentanmeldungen kurz beschrieben. Erwähnt sei folgendes: O. URBACH elektrolysiert zur Darst. von *Wasserstoffperoxyd* reine  $H_2SO_4$  (D. 1,4 bis 1,5) mit oder ohne Zusatz. Das  $H_2O_2$  wird nach einiger Zeit bei niedriger Temperatur u. niedrigem Druck überdestilliert, die S. wieder benutzt. E. A. ALLEN befördert bei der Elektrolyse mit Quecksilberkathode das Amalgam durch einen Dampf- oder Heißwasserstrahl aus der Zelle in den Zersetzungsraum, wodurch das Amalgam rasch zers. und der Widerstand der Zelle infolge der Erwärmung herabgesetzt wird. LANTHOFFER (Poissy) kombiniert bei der Herst. reiner *Carbide* einen Lichtbogenofen zur Herst. und einen Widerstandsofen zum Dünflüssigschmelzen des Carbids. Bei jedem Abstich tritt ein Wechsel der Erhitzungsart durch andere Elektrodeneinstellung ein. E. F. PRICE schließt den Carbidofen nach unten durch einen fahrbaren, leicht auszuwechselnden Tiegel mit glatten Dichtungsflächen ab. Dadurch werden die Übelstände beim Abzapfen umgangen. THE BRITISH THOMSON-HOUSTON COMPANY stellt *Bor* durch Erhitzen von Verbb., namentlich Bornitrid, dar (Widerstandsofen; 1500—2000°). Das Bor leitet und schm. ohne Verflüchtigung. (Elektrochem. Ztschr. 15. 8—13. April.) W. A. BOTE-Greifswald.

**W. Nernst**, *Zur Theorie des elektrischen Reizes*. Der Körper ist gegen relativ starke Wechselströme hoher Frequenz unempfindlich (obwohl sie durch den Körper hindurchgehen), weil die durch sie verursachten Konzentrationsänderungen gering werden. Das Gesetz des Vfs., das den Zusammenhang zwischen Frequenz und physiologischem Reiz darstellt, ist häufig und genau bestätigt gefunden. Die zur Reizung erforderliche Stromstärke steigt der Quadratwurzel aus der Wechselzahl proportional. Das Gesetz ist auch auf die Wrkg. von Stromstößen anzuwenden, so daß wir eine exakte Theorie der sogenannten „Momentanreize“ besitzen. Der Sitz des elektrischen Reizes sind die halb durchlässigen Membranen, an denen Konzentrationsänderungen auftreten müssen, die durch Diffusion wieder kompensiert werden. Bei langsam gesteigertem Gleichstrom verträgt das Objekt indessen Ströme, die bei momentanem Schließen sofort erregend wirken würden. Das läßt sich durch eine Art Akkommodation erklären, einen chemischen Umsatz, etwa in der Protoplasmahaut, der durch die Änderung der Konzentration an der Grenzfläche ausgelöst wird. Durch diese Arbeitshypothese ließe sich die „Öffnungserregung“ ungezwungen erklären. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Akkommodation mit der Temperatur stark wächst, wird das Gültigkeitsgebiet des Quadratwurzelgesetzes mit steigender Temperatur kleiner.

Aus der Anschauung des Vfs. erklärt es sich, daß der rasch ansteigende Öffnungsstrom des Induktoriums stärker wirkt als der langsamere Schließungsstrom, bei dem der rückwirkende Prozeß der Diffusion mehr zur Geltung kommt.

Die Differentialgleichung wird für verschiedene Fälle integriert, und die bisherigen Messungen mit Wechselströmen werden diskutiert. Das Quadratwurzelgesetz gilt für jede einzelne Stromquelle. Die Zahl der Schwingungen schwankt bei den Messungen zwischen 8 und 4500. Mit abnehmender Frequenz kommt man mitunter in das Akkommodationsgebiet.

Der von einer singenden Bogenlampe gelieferte Wechselstrom hat einen zu komplizierten Stromverlauf, als daß die Formel des Vfs. anwendbar wäre. Es ist leicht möglich, daß bei sehr hohen Frequenzen die nötigen Stromstärken rascher

anwachsen als der Quadratwurzel aus der Wechselzahl entspricht, doch ist das Gültigkeitsgebiet des Gesetzes jedenfalls sehr groß.

Für Stromstöße muß die der Reizschwelle entsprechende Stromstärke mit der Wurzel aus der Zeit multipliziert eine Konstante ergeben. Das ist in der Tat der Fall. Doch gibt es auch hier für länger dauernde Stromstöße ein Akkommodationsgebiet, das mit steigender Temperatur größer wird.

Der Vf. hat früher die Potentialdifferenzen zwischen zwei verschiedenen Lösungsmitteln im Sinne der Vorstellung von halbdurchlässiger Membran u. angrenzender Lsg. behandelt. Nach OSTWALD kann man nur von Membranen sprechen, die für gewisse Ionen durchlässig oder undurchlässig sind. Beide Anschauungen gehen nicht zusammen. Wenn z. B. eine Benzolschicht für Benzoesäure durchlässig ist, für ein Salz nicht, so rührt das von der Löslichkeit oder Unlöslichkeit des nicht dissoziierten Anteiles her. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 275—314. 9/4.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**Pierre Girard**, *Veränderungen der elektromotorischen Kraft von Flüssigkeitsketten durch Polarisation an zwischenliegenden Diaphragmen*. Wenn eine aus zwei Lsgg.  $c_1$  u.  $c_2$  gebildete Flüssigkeitskette die EMK.  $p$  besitzt, so sinkt dieselbe bei Zwischenschaltung eines Diaphragmas aus  $\text{CrCl}_3$  oder eines Tondiaphragmas auf  $p'$ . Befindet sich  $\text{CrCl}_3$  in einem umgekehrten U-Rohr, und findet man  $p > p'$ , so kehrt sich das Verhältnis um, wenn man das zuerst in  $c_1$  tauchende Ende des Diaphragmenrohres nun in  $c_2$  und umgekehrt taucht, u. zwar ist dann  $p' - p$  gleich dem zuerst beobachteten  $p - p'$ . Vf. sucht eine Erklärung durch die Auffassung der Diaphragmen als capillarer Systeme zu geben. Wenn  $\epsilon$  die EMK. der Filtration gegen das Diaphragma,  $\rho$  der spezifische Widerstand der Fl.,  $p$  die EMK. der Kette,  $\epsilon$  die Potentialdifferenz der Doppelschicht und  $\eta$  der Reibungskoeffizient des Elektrolyten gegen das Capillarsystem ist, so stellt Vf. die Formel auf:

$$E = \frac{1}{4\pi} \frac{\rho}{\eta} \epsilon p.$$

$E$  ist also der Wert  $p - p'$ .  $\epsilon$  besträgt z. B. für  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Gelatinelsg. 0,236 Volt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 927—29. [4/5.\*]) LÖB.

**Eugène Bloch**, *Über ein elektrooptisches Phänomen in Luft, welche Staubteilchen in Suspension enthält*. Das wahrscheinlich durch Orientierung krystallinischer Staubteilchen im elektrischen Feld hervorgerufene Phänomen ist das folgende. Wenn man den Nebel von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zwischen zwei Metallelektroden bringt, so wird er bei Landung derselben auf einige Tausend Volt weißer und deutlicher. Beobachtet man das Feld durch zwei unter  $45^\circ$  stehenden Nicols, so bleibt der Nebel bei Ladung des Feldes sichtbar, während er nach Entladung des Feldes natürlich unsichtbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 970—71. [11/5.\*]) LÖB.

**J. Koenigsberger** und **K. Schilling**, *Über die elektrische Leitfähigkeit einiger fester Substanzen*. Beim Graphit liegt der Minimumpunkt der Widerstandskurve (Physikal. Ztschr. 7. 570; C. 1906. II. 850) oberhalb  $1000^\circ$ ; es war zu vermuten, daß er bei den anderen Elementen der C-Reihe tiefer lag. Diese Elemente, aus den Oxyden bei ca.  $3600^\circ$  mit Kohleelektroden dargestellt, sind recht rein. Es können bei den starken, zum sicheren Kontakt nötigen Drucken nur kurze, dicke Stäbe untersucht werden. Die Zuleitung des Stroms geschieht mittels Goldblatt auf Platin. Für *Silicium* wird die Widerstandskurve bei  $+200^\circ$  sehr flach, *Titan* zeigt bei ca.  $+150^\circ$  ein deutliches Minimum, *Zirkon* bei ca.  $-80^\circ$ . Aus den Interpolationsformeln, wie sie KOENIGSBERGER und REICHENHEIM aufgestellt haben (s. o.) ergibt sich der Minimalwert für Graphit bei ca.  $+180^\circ$ , für Si bei ca.  $+800^\circ$ , für Ti bei

ca. 150°, für Zr bei ca. -100°. Metallische Elemente mit kleinem At.-Gew. müssen einen — allerdings bei recht tiefer Temperatur — erreichbaren Minimumpunkt besitzen; von nichtmetallischen Elementen kommen nur solche mit hohem At.-Gew., z. B. Te, in Betracht. Für das am bequemsten zu untersuchende Ti gilt das OHMSche Gesetz genau; eine event. Polarisation muß kleiner als 0,0001 Volt sein.

Krystallisierte Verb. ohne Salzcharakter, die in W. nicht dissoziieren, werden untersucht. Bisher ist an solchen nur beim Pyrit der Übergang zwischen dem Bereich der vorwiegenden Elektronendissoziation mit negativem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und der metallischen Leitung mit positivem Koeffizienten nachgewiesen. Bei Magnetit und Ilmenit fehlt unipolare Leitung und Polarisation. Magnetkies von Morro Velho (Brasilien), parallel zur Achse geschnitten, zeigt bei +160° ein deutliches Minimum; senkrecht zur Achse liegt der Umkehrpunkt oberhalb von 200°. Krystalle anderer Provenienzen zeigen meist Durchwachungen u. Einschlüsse. Ilmenit von Miask (Ural) hat mit steigender Temperatur einen enormen, aber regelmäßigen Widerstandsabfall mit einem Minimalwert bei ca. +800°. Für alle Verb. mit Elektronenleitung liegt der Minimalwert des Widerstandes bei 0,0003—0,025 Ohm pro ccm. — Krystallisierte Verb. mit Salzcharakter können elektrolytisch leiten. Die Vf. untersuchen BaSO<sub>4</sub>, das stets elektrolytische Leitung und gegen Goldelektroden eine Polarisation von 1,09 Volt zeigt. Die Gleichung von VAN'T HOFF gilt nach RASCH u. HINRICHSSEN (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 41; C. 1908. I. 702) auch für feste Elektrolyte. Der Unterschied gegenüber der metallischen Leitung wäre also nur der, daß die Umkehr des Temperaturkoeffizienten und der Minimalwert des Widerstandes fehlen.

Es scheint, daß Substanzen, die in W. auch nur spurenweise dissoziieren, wie BaSO<sub>4</sub> und AgCl, in festem Zustand elektrolytisch leiten; die in W. nicht dissoziierenden Oxyde u. Sulfide zeigen Elektronenleitung. Über Silicate ist bisher nur bekannt, daß die erstarrte amorphe Schmelze und der feste Krystall erheblich verschieden leiten. (Physikal. Ztschr. 9. 347—52. 15/5. [26/2.]) W. A. ROTH-Greifsw.

**Pierre Weiss, Molekulares Feld und Ferromagnetismus.** LANGEVINs kinetische Theorie des Para- und Diamagnetismus wird rekapituliert. Der Vf. nimmt im Ausbau der Theorie an, daß jedes Molekül von der Gesamtheit der benachbarten Moleküle eine Wrkg. erfährt gleich der eines homogenen Feldes  $NI$  ( $I$  = Magnetisierungsintensität); dies Feld nennt der Vf. das molekulare Feld. Im äußeren Feld Null hat die Intensität der Magnetisierung einen endlichen Wert. Die thermische Änderung des Ferromagnetismus wird am Magnetit zwischen -78° und +585° untersucht und mit der vom Vf. abgeleiteten Theorie in Übereinstimmung gefunden. Die Eigenschaften des ferromagnetischen Pyrrhotinkrystalls werden durch die Hypothese des molekularen Feldes zwanglos dargestellt.

Bezüglich der Ausführungen über Hysteresiskurven des Eisens muß auf das Original verwiesen werden. Das Verhalten des Eisens im magnetischen Feld oberhalb der Temperatur des Verlustes des spontanen Ferromagnetismus bestätigt die Theorie und die Formeln des Vfs. Nicht nur der Zustand des spontanen Ferromagnetismus ( $\alpha$ -Eisen) und des aufgezwungenen ( $\beta$ -Eisen), sondern auch das  $\gamma$ - und  $\delta$ -Eisen läßt sich in der Kurve der spezifischen Magnetisierungskoeffizienten als Temperaturfunktion wiederfinden. Der Vf. leitet ab, daß das Molekül des  $\beta$ -Eisens (756—920°) aus 2 Atomen besteht, ebenso das  $\gamma$ -Eisen (bis 1280°). Das  $\delta$ -Eisen (oberhalb 1280°) müßte ein aus 3 Atomen aufgebautes Molekül haben. Die Entmagnetisierungsenergie entspricht quantitativ den Anomalien in den spezifischen Wärmen der magnetischen Körper. Der Sprung der wahren spezifischen Wärmen von Eisen, Nickel und Magnetit bei verschiedenen Temperaturen wird calorimetrisch und magnetisch bestimmt (letztere Methode auf Grund der Theorie und der Formeln

des Vfs.). Die Übereinstimmung ist gut, so daß die Hypothese, welche die Erscheinungen des Ferromagnetismus einheitlich auf die kinetische Theorie der Materie zurückführt, durch die Anwendung auf calorimetrische Best. eine wesentliche Stütze erfährt. (Physikal. Ztschr. 9. 358—67. 1/6. [17/4.]) W. A. ROTH-Greifswald. •

**E. Stenger u. H. Heller**, *Über farbenempfindliche Kollodiumemulsionen.* (Vgl. Ztschr. f. Reproduktionstechnik 9. Heft 7 u. 8; C. 1908. I. 309; Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 372; C. 1908. I 310.) In der Absicht, Emulsionen herzustellen, welche eine möglichst hohe und dem Spektrum gegenüber möglichst lückenlose Empfindlichkeit besitzen, untersuchten Verfasser die *Einwirkung* einer größeren Zahl von *Sensibilisierungsfarbstoffen auf Kollodiumemulsionen.* Die Emulsion (ammoniakalische Chlorbromsilberemulsion), welche Verfasser sich selbst nach den Angaben von HÜBL (Das Atelier des Photographen 1904. 4) herstellten, wurde durch kurzes Schütteln mit der Farbstofflösung angefärbt, die gegossene Platte 3 Minuten in Wasser gewaschen, sofort im Gitterapetrographen belichtet und, ohne abzuspülen, 2 Minuten mit Rodinalentwickler behandelt. Zur Untersuchung gelangten verschiedene *Fluoresceinfarbstoffe* (Dijodfluorescein sensibilisierte am kräftigsten, Fluorescein [Uranin A], Tribrommonitrofluorescein, Tetrabromdinitrofluorescein sensibilisierten nicht), *Cyanine* und *Isocyanine, Azofarbstoffe* (Glycinrot sensibilisiert hervorragend in wss., mit A. versetzter Lsg. [das Verhältnis W. : A. ist nach der verwendeten Emulsion abzustimmen].) Die sensibilisierende Wrkg. zeigte bei allen Farbstoffen eine Lücke im Blaugrün. Durch Kombination von Glycinrot, bezw. Isocol mit Thiazolgelb kann diese zum Verschwinden gebracht werden. Andere Kombinationen zeigten keine wesentliche Verbesserung; doch werden durch Zusatz von Fluoresceinen, sowie Thiazolgelb zu Cyaninen und Isocyaninen Platten von besonders großer Klarheit erhalten. Die Sensibilisierung ist beim Baden ungefärbter Platten in der Sensibilisierungsfüssigkeit weniger befriedigend als bei den in der Emulsion gefärbten Platten.

Weitere Unters. betreffen Brauchbarkeit und Eigenschaften der haltbar gefärbten Kollodiumemulsionen von E. ALBERT (DBP. 101379; 160666; 161912; C. 99. I 911; 1905. I 1678; II. 870), als „Eos Chromo Direkt“ („Auto Chromo Direkt“ u. „Helio Chromo Direkt“) von der Firma Dr. E. ALBERT u. Co., München, in den Handel gebracht. Interessenten müssen wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. für Reproduktionstechnik 1908. Heft 1 u. 2; Sep. v. Vff. S. 1—12. 15/5. 1908. [Dez. 1907.] Charlottenburg. Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**E. Stenger und F. Leiber**, *Über die Herstellung von farbigen Papierbildern nach Autochromplatten unter Verwendung von „Leukobasen“.* (S. vorst. Ref.) Nachdem auch das sogenannte „Ausbleichverfahren“ bisher versagt hat, läßt sich das Autochromglasbild nur umständlich mittels des Dreifarbenkopierverf. auf Papier als farbiges Ansichtsbild vervielfältigen. Vff. geben die Theorie eines neuen Kopierverf., bei denen *Leukobasen organischer Farbstoffe* (von den Höchster Farbwerken für das Pinachromieverf. in den Handel gebracht) verwendet werden. Es wird ein komplementärfarbiges Autochromnegativ (Reinblau, Gelbgrün, Zinnoberrot) benutzt, während das Kopierpapier drei einen sog. Dreiklang (hier Gelb, Blaurot, Blaugrün; Gelb muß aus den gleichen Gründen, wie beim Dreifarbedruck, als reine Farbe in der Kopierschicht vorhanden sein) bildende Leukofarben entweder in direkter Mischung wie bei den Ausbleichpapieren, oder mittels gefärbter Stärkeköerner wie bei den Autochromplatten enthält. Das Verf. bedarf noch der technischen Ausarbeitung. (Photographische Rundschau 1908. Heft 9; Sep. von den Vff. S. 1—4. 15/5. [März.] Charlottenburg.) GROSCHUFF.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Gelatose als Kolloidator*. (Cf. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 364; 2. 70; C. 1907. II. 415. 1534; Ztschr. f. physik. Ch. 59. 444; C. 1907. II. 504). Durch Kochen einer *Gelatinelag.* (B. von Gelatose) wird ihre Schutzwrg. gesteigert (Auskristallisieren von Salzen  $[K_2Cr_2O_7]$  kann verhindert werden; längere Zeit gekochte neutrale Gelatinelsg. gefror bei  $-10^\circ$  nicht). Beim Eintrocknen sich ausscheidende Krystalle ( $SrNO_3$ ) reißen die Gelatose aus der Umgebung an sich. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 307. April.)  
GROSCHUFF.

**W. Marckwald**, *Die Radioaktivität*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1524—61. 23/5. [2/5.\*].)  
JOST.

**W. H. Bragg u. J. P. V. Madsen**, *Experimentaluntersuchung über die Natur der  $\gamma$ -Strahlen*. (Philos. Magazine [6] 15. 663—75. Mai. — C. 1908. I. 1760.)  
SACKUR.

**Erich Regener**, *Beobachtung szintillierender Fluorescenz, hervorgerufen durch  $\beta$ -Strahlen* (cf. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 78; C. 1908. I. 1139). Auch  $\beta$ -Strahlen können szintillierende Fluorescenz hervorrufen. Zinksulfid ist für den Zweck nicht brauchbar, weil es unter der Wrg. der  $\beta$ -Strahlen nachleuchtet. Am besten eignet sich *Bariumplatinocyanür*, das auf einen Objektträger aufgetragen ist. Als Strahlungsquelle verwendet der Vf.  $KaBr$ , das mit einer Glimmerplatte bedeckt ist. Ist das Präparat dem Schirm nahe, so leuchtet der Schirm gleichförmig, bei größerer Entfernung treten huschende Lichtflecke auf, bei 10 cm Entfernung ist der Effekt wie bei  $\alpha$ -Strahlen eine Szintillation, die aber bei gut ausgeruhtem Auge noch bis zur 4-fachen Entfernung zu beobachten ist. Der durch ein  $\beta$ -Teilchen erzeugte Lichtfleck scheint unter der Wahrnehmungsgrenze zu liegen. Eine Zählung wie bei den  $\alpha$ -Teilchen ist daher nicht möglich. Einschieben von Fremdkörpern zwischen Präparat und Schirm wirkt infolge der Absorption ebenso wie weiteres Entfernen. Die  $\beta$ -Strahlen haben also wie die  $\alpha$ -Strahlen korpuskularen Charakter. Es scheint, daß jede Fluorescenz durch korpuskulare Strahlung szintillatorischen Charakter besitzt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 351—53. 15/5. [April.] Berlin. Physik. Inst. der Univ.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

**J. Stark**, *Zur Energetik und Chemie der Bandenspektren. Nachtrag. Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn A. Kauffmann*. (Cf. Physikal. Ztschr. 9. 311; C. 1908. I. 1963.) Nach STARK (Physikal. Ztschr. 9. 85; C. 1908. I. 919) ist die Absorption des Lichtes in einer nach Violett zu verlaufenden Bande nicht von Fluorescenz begleitet; das ist z. B. für die Nitrogruppe der Fall. KAUFFMANN hat diese Aussage auf Moleküle, die die Nitrogruppe enthalten, ausgedehnt. Enthält ein solches Molekül aber eine Gruppe, deren Absorptionsbande nach Rot verläuft (z. B. die Benzolgruppe), so kann infolgedessen doch eine Fluorescenz auftreten, trotz der Ggw. der Nitrogruppe. STARKS Ansicht widerspricht diese Fluorescenz nicht. *Salpetersäure* in wss. und *Diacetyl* in alkoh. Lsg. fluorescieren nach neuen Verss. des Vfs. nicht; ihre Absorptionsbanden verlaufen nach dem Ultraviolett zu. *Pikrinsäure*, in A. gel., zeigt eine Fluorescenzbande im Anfang des Ultravioletts, die dem Benzolring zuzuordnen ist. — Die Absorption des Lichtes in den nach Rot hin abgeschatteten Banden der Spektren der ungesättigten oder gelockerten Valenzelektronen unterhalb  $0,5 \mu$  ist vermutlich von einer Ionisierung der absorbierenden Moleküle oder Atome begleitet. Damit steht folgendes in Übereinstimmung: Sauerstoff wird durch die Absorption im äußersten Ultraviolett ionisiert (LENARD). Das Absorptionsspektrum des Sauerstoffs zeigt bei  $185 \mu\mu$  deutliche, bandenförmige



Liniengruppen, die nach Rot abgeschattiert sind (SCHUMANN). (Physikal. Ztschr. 9. 356—58. 1/6. [8/5.] Greifswald.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**P. Zeeman**, *Neue Beobachtungen über asymmetrische Triplets*. (Cf. Physikal. Ztschr. 9. 209; C. 1908. I. 1517.) VOIGT hat für den Fall, daß die ursprüngliche Linie in ein Triplett zerlegt wird, eine Asymmetrie vorausgesagt, die der Vf. dann beobachtet hat. Er wiederholt seine Messungen mit den gelben Hg-Linien 5791 und 5770 nach der Methode der halbversilberten, planparallelen Platten. Die Genauigkeit der Methode ist so, daß eine Unsymmetrie von 0,017 Angströmeinheiten auf ca. 0,003 Einheiten genau gemessen werden kann. Die Asymmetrie ist der Feldstärke ungefähr proportional. Die Anzahl der Elektronen pro cem, die die Strahlung 5791 in einer Vakuumröhre unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen hervorruft, ist ca.  $5 \times 10^{16}$ . Es muß auf ein Atom etwa ein Elektron kommen. Es scheinen alle Atome gleichzeitig an der Lichtemission beteiligt zu sein. Auch bei Wolfram- u. Molybdänlinien finden sich Asymmetrien. Es ist noch nicht genau festgestellt, ob die Mittellinie eines Triplets dieselbe Wellenlänge hat wie die unveränderte Linie. (Physikal. Ztschr. 9. 340—44. 15/5. [1/4.]) W. A. ROTH-Greifsw.

**W. Voigt**, *Zur Erklärung der Dissymmetrien Zeemanscher Triplets*. Man hat Dissymmetrien nach zwei entgegengesetzten Richtungen beobachtet, ebenso auffallend starke Dissymmetrien, die mit der Theorie des einfachen, ungekoppelten Elektrons nicht in Einklang stehen. Die von dieser Theorie geforderten Dissymmetrien liegen zumeist an der Beobachtungsgrenze. Die Beobachtungen von ZEEMAN und GMELIN (Physikal. Ztschr. 9. 209. 212; C. 1908. I. 1517) scheinen sich auf gekoppelte Elektronen zu beziehen. Eine Verschiebung der Mittellinie proportional dem Quadrat der Feldstärke wäre ein starkes Argument für die Anschauung des Vfs. (Physikal. Ztschr. 9. 353—54. 1/6. [24/4.] Göttingen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**A. von Antropow**, *Die pulsierende Quecksilber-Wasserstoffperoxyd-Katalyse*. Es handelt sich um die Erforschung des von J. WEINMAYR (Inaugur. Dissert. Heidelberg 1903) u. BREBIG (Ztschr. f. physik. Ch. 42. 601; C. 1903. I. 685) entdeckten Phänomens der periodischen Quecksilberkatalyse des  $H_2O_2$ . I. *Doppelregistrierung des Reaktions- und Potentialverlaufes und Potentialmessungen von Wasserstoffperoxydlösungen gegen Quecksilber*. Es wird die Versuchsanordnung zu den Doppelregistrierungen eingehend beschrieben, ebenso die Registrierverss. mit den begleitenden Reagensgläsern, u. die Versuchsergebnisse auch der Potentialmessungen ohne Registrierung mitgeteilt. Das Gesamtergebnis für den Puls u. die  $O_2$ -Kurve wird dahin zusammengefaßt: 1. Zusatz von Natriumacetat zum normalen Puls bewirkt den Übergang in stetige Aktivität. 2. Zusatz von  $KNO_3$  bewirkt die B. von Spitzen in der  $O_2$ -Kurve. 3. Zusatz von Essigsäure, Absterben des Pulses u. der Katalyse. 4. Zusatz von Essigsäure in Ggw. von Nitrat bewirkt eine sich steigernde Katalyse, intensiven Puls mit Spitzenbildung oder Durchgehen der Reaktion ohne Pulsation. 5. Derselbe Vorgang wurde durch Essigsäure in vielen Verss. hervorgerufen, in denen die Ggw. von Nitrat fraglich, aber möglich erschien. 6. Unter den Bedingungen von 4, bezw. 5 erhält man durch viel S. einen Puls, dessen Existenzgebiet ein wesentlich anderes sein kann, als das normale.

7. Zwischen den Existenzgebieten des gewöhnlichen Pulses in neutraler Lsg. u. des Pulses in saurer Lsg. liegt ein Gebiet, in dem die Haut stabil ist. Beim Überschreiten dieses Gebietes nach beiden Seiten hin wird die Haut gelöst, und tritt Puls oder überhaupt Aktivität ein. Die Auflösung der Haut wird durch Zusatz von Essigsäure allein nicht hervorgerufen, wohl aber in Ggw. von Nitrat (wahrscheinlich auch anderer Körper). Die Grenzen dieses Gebietes stabiler Haut rücken

einander immer näher mit Vergrößerung der zugesetzten Menge Nitrat. Ist bei einem n. Puls viel Nitrat zugegen, so kann dieses Gebiet überhaupt verschwinden, so daß Zusatz von Essigsäure direkt einen Puls mit sehr stürmischer Gasentw. hervorruft. Ausgezeichnet ist diese Form des Pulses durch eine dichte, dunkelbraune Haut. Diese entwickelt sowohl bei ihrer Lsg. als auch besonders bei ihrer B., welche meist von einem Punkt aus sich verbreitend geschieht, an den Rändern stürmisch in besonders großen Blasen Sauerstoff. Die  $O_2$ -Kurven dieses Pulses zeigen meist ein Maximum am Anfang und eines am Ende der Aktivität.

Über die Potentiale der  $H_2O_2$ -Lsgg. gegen Hg u. die Galvanometerkurven läßt sich zusammenfassend folgendes sagen: 1. Die bei der pulsierenden Rk. erhaltenen Potentiale  $\pi_{(H_2O_2-Hg)}$  sind (Kalomel =  $-0,560$ ) in den äußersten Fällen: Maximal, aktiv  $-0,734$ , inaktiv  $-0,841$ , Minimal, aktiv  $-0,844$ , inaktiv  $-0,968$ . 2. Das Hg der pulsierenden Rk. ist stets Kathode gegen die Kalomelektrode. 3. Alkali macht das Potential der Lsg. positiver, also das Hg unedler, S. macht die Lsg. negativer, also das Hg edler. 4. Im Normalpuls laufen  $O_2$ - u.  $G$ -Kurve nahezu parallel. Bei Essigsäure- und Nitratzusatz fällt das Maximum der  $G$ -Kurve mit einem Minimum der  $O_2$ -Kurve zusammen, während den Maximis der letzteren Mittelwerte der  $G$ -Kurven entsprechen.

II. *Untersuchungen der pulsierenden Reaktion durch das Mikroskop und den Schlierenapparat.* Die Resultate dieses Teiles der Arbeit werden in folgenden Punkten zusammengefaßt: 1. Die Katalyse des  $H_2O_2$  durch eine Hg-Oberfläche findet unter den Bedingungen der pulsierenden Katalyse nur beim Vorhandensein von Hautsubstanz statt. 2. Die  $O_2$ -Entw. erfolgt nur an den Grenzlinien der Haut. 3. Das Verschwinden der Haut erfolgt durch Auflösung. 4. Bei der pulsierenden Rk. ist das Zerreißen der Haut eine notwendige Vorbedingung für den Eintritt der Aktivität.

III. *Theoretische Betrachtungen über die pulsierende Katalyse. Die physikalische Bedeutung der Kurven.* 1. Der elektrische Widerstand ist während der pulsierenden Katalyse konstant, daher stellen die  $G$ -Kurven die Änderungen der E.K. dar. 2. Die Chemographenkurven lassen sich durch eine Gleichung

$$\frac{dm}{dt} = y + \varphi \frac{dy}{dt}$$

in Reaktionskurven transformieren. *Die Kurvensetze.* 3. Die  $G$ -, bzw. Potentialkurve steigt und fällt proportional der Oberflächengröße des blanken Quecksilbers. 4. Gleichzeitig gilt für die Reaktionskurven: Hauptgesetz: die  $O_2$ -Entw. ist annähernd proportional der Grenzlinienlänge zwischen blankem u. mit Haut bedecktem Quecksilber. Zusatz 1. Die lineare Reaktionsintensität nimmt während der aktiven Periode zu. Zusatz 2. Die lineare Reaktionsintensität ist an den Grenzen einer wachsenden Haut meist größer als an den Grenzen einer verschwindenden Haut. Zusatz 3. Es gibt außer einer dünnen normalen Haut eine dunkler gefärbte, deren lineare Reaktionsintensität sehr viel größer ist als diejenige der normalen Haut. *Eine Theorie der pulsierenden Katalyse.* 5. Die B. der Haut ist das Ausfallen eines Nd. (vermutlich das Mercuriperoxydat  $Hg_2O_2$ ), nachdem durch Oxydation genügend Quecksilberionen in Lsg. gegangen sind. 6. Die Haut zerreißt durch das Auftreten mechanischer Spannungen. 7. Die Auflösung der Haut ist eine Folge ihres Zerreißens, indem an der Grenzlinie zwischen blanker und mit Haut bedeckter Oberfläche elektrische Lokalströme entstehen, welche kathodisch die Haut auflösen und anodisch  $O_2$ -Gas entwickeln. 8. Die Hg- $H_2O_2$ -Katalyse der pulsierenden Rk. ist also eine intermittierende Elektrolyse des Wasserstoffperoxyds. (Ztschr. f. physik. Ch. 62, 513—88. 28/4. 1908. [1907.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

## Anorganische Chemie.

**C. Barus**, *Das Verhalten von Kernen reinen Wassers*. Vf. kommt auf Grund von Verss. über die Verdampfung u. Kondensation von kleinen Nebeltröpfchen in staubfreier Luft zu dem Schluß, daß die Molekeln des fl. W. aus verschiedenen Bestandteilen zusammengesetzt sind, von denen die einen mehr, die anderen weniger flüchtig sind. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 409—12. Mai.) SACKUR.

**M. F. Beaulard**, *Über die elektrische Dispersion des Wassers*. Vf. findet für verschiedene Wellenlängen folgende Werte der DE. des W.

$\lambda = 3600 \text{ mm}$	$\kappa = 3,321$
$\lambda = 2700 \text{ cm}$	$\kappa = 3,315$
$\lambda = 1200 \text{ cm}$	$\kappa = 2,787.$

Die Werte weichen stark von der gewöhnlich für die DE. des W.  $\kappa = 80$  angenommenen Zahl ab, was von der vom Vf. benutzten Methode schneller oszillatorischer Ladungen (vgl. Original) herrührt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 960 bis 962. [11/5.\*]) LÖB.

**Emil Bose**, *Über den Zustand des Wasserdampfes*. Die DD. des Wasserdampfes ist bekanntlich ein wenig höher, als sie sich aus der Molekulargröße  $\text{H}_2\text{O}$  nach der AVOGADROschen Regel berechnen läßt. Die Annahme einer teilweisen Polymerisation zu Doppelmolekeln, nach der Gleichung  $2\text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})_2$ , würde dieser Anomalie Rechnung tragen, doch lagen genügend genaue Verss. zur Prüfung dieser Annahme bisher noch nicht vor. Nunmehr ist diese Lücke durch die Arbeit von E. KORNATZ (Inauguraldissertation Königsberg) ausgefüllt worden, die allerdings keine theoretische Diskussion der Versuchsergebnisse enthält. Aus den Daten von KORNATZ berechnet sich die Dissoziationskonstante der Doppelmolekeln  $K$  gemäß der Gleichung  $\ln K = -\frac{4857,1}{T} + 21,455$ . Die Dissoziation einer Doppelmolekel verläuft also unter der Wärmeaufnahme von  $R \cdot 4857,1 = 9640 \text{ cal}$ . Diese Deutung erklärt auch das Resultat von REGNAULT, daß die Abweichungen der DD. von der theoretischen eine Funktion des Sättigungsdruckes  $P$  sind. Da Gleichgewichtskonstanten u. Sättigungsdrucke ähnliche Temperaturfunktionen sind, so ändert sich das Verhältnis  $K/P$  zwischen 0 u.  $200^\circ$  nur von 8,52—5,97. Bei  $100^\circ$  z. B. ist Wasserdampf zu 91% dissoziiert. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 269—71. 15/5. [22/3.]) SACKUR.

**Max Trautz**, *Beiträge zur Kenntnis des Sulfurylchloridgleichgewichtes*. Die B. von Sulfurylchlorid aus Schwefeldioxyd u. Chlor ist eine photochemische Bk. Zur näheren Unters. der Lichtwirkung ist es erforderlich, das Dunkelgleichgewicht zu bestimmen und dieses mit den Forderungen des NERNSTschen Wärmetheorems zu vergleichen. Als Vorarbeit wurde zunächst gemeinsam mit E. Baisch u. A. von Dechend der Dampfdruck des Sulfurylchlorids, die spezifische Wärme des Dampfes u. die Verdampfungswärme bestimmt. Als Gefrierpunkt wurde  $-46^\circ$  erhalten, bei  $-78,9$  und  $+18^\circ$  wurde nach einer dynamischen, bei Temperaturen bis  $70^\circ$  nach der Methode von REGNAULT gearbeitet. Zum Vergleich wurde in demselben App. der Dampfdruck von W. bestimmt. Die Differenzen, die stets gering und reproduzierbar waren, wurden auf die Unrichtigkeit des Thermometers gesetzt u. entsprechende Korrekturen angebracht. Die erhaltenen Resultate sind in einer Tabelle und Kurve wiedergegeben. Verdampfungs- und spez. Wärmen wurden nach der

üblichen calorimetrischen Methode, die den besonderen Zweck geeignet angepaßt wurde, bestimmt. Die molekulare Verdampfungswärme ergab sich bei 69° zu 6675 cal, wesentlich niedriger als ein älterer, von OGIER bestimmter Wert. Schätzt man den kritischen Druck des Sulfurylchlorids aus der Analogie mit dem Methylalkohol zu 55 Atm., so kann man die Verdampfungswärme durch die Gleichung

$$\lambda = \left(1 - \frac{P}{55}\right) (8940 + 3,5 T - 0,02845 T^2)$$

wiedergeben. Die spez. Wärme bei konstantem Druck ergab sich zwischen 16 und 99° zu 15,5. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 271—80. 15/5. [25/4.] Freiburg i. B. Phys. Chem. Inst.) SACKUR.

H. Erfle, *Anzahl der quasielastisch gebundenen Elektronen im Heliumatom.* Nach RUTHERFORD ist das  $\alpha$ -Teilchen ein Heliumatom mit zwei positiven Elementarquanten. Damit stehen die Verss. von REGENER (Ber. Dtsch. Physik Ges. 6. 78; C. 1908. I. 1139) in Übereinstimmung. Die Frage nach der Elektronenzahl ist auch auf Grund der Dispersion des He zu behandeln. Nur die loser gebundenen Elektronen beeinflussen die Dispersion im sichtbaren Spektralgebiet merklich. Aus den Dispersionswerten von HERMANN (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 211; C. 1908. I. 1824) folgt nach der DRUESCHEN Formel, daß nur eine ultraviolette Elektronengattung vorhanden ist. In gleichen Volumen sind danach etwa viermal mehr Heliumatome vorhanden als quasielastisch gebundene Elektronen. Doch kann die Gesamtzahl der pro Atom vorhandenen Elektronen größer sein. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 331—338. 15/5. [7/4.] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Stock, *Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor. Einige Beobachtungen zur Kenntnis der Phosphormodifikationen.* (Zum größten Teile mitbearbeitet von Otto Johannsen.) Der von SCHENCK untersuchte hellrote Phosphor sowie der farblose Phosphor, den man durch Sublimation bei Lichtabschluß in diamantglänzenden Krystallen erhält, werden durch Einw. von  $\text{NH}_3$  geschwärzt, während die beiden anderen Modifikationen, der rote u. der kristallisierte (HITTORFSche) Phosphor hierbei keine Veränderungen erleiden. Nach neueren Beobachtungen wirkt trockenes  $\text{NH}_3$ -Gas nicht ein. Wss.  $\text{NH}_3$  reagiert mit farblosem P unter B. einer schwarzen Substanz; erwärmt man, so entsteht, wie frühere Verss. des Vf. ergaben, quantitativ  $\text{PH}_3$ . — Für die Unters. der schon mehrfach von anderer Seite studierten Rk. mit wasserfreiem, flüssigem  $\text{NH}_3$  legte Vf. besonderen Wert auf reine Materialien; der verwendete farblose P wurde durch Wasserdampfdest. von As befreit; er hatte dann 99,97% (bestimmt durch Erhitzen im Rohr mit  $\text{HNO}_3 + \text{Br}$  und Wägen als Magnesiumpyrophosphat). Das  $\text{NH}_3$  stellte man her aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. Kalk und entwässerte das verflüssigte Prod. durch Auflösen von Na. Anfangs wurde das  $\text{NH}_3$  einer Bombe entnommen und durch Überleiten über Na-Draht getrocknet.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt fl.  $\text{NH}_3$  auf P im Rohr nur sehr langsam ein. Das  $\text{NH}_3$  rötet sich und ist nach Verlauf mehrerer Tage undurchsichtig geworden; der in seiner ganzen M. geschwärzt erscheinende P hinterläßt jedoch beim Behandeln mit  $\text{CS}_2$  nur eine Spur schwarzer, bald braun werdender Flocken. In der Wärme vollzieht sich die Rk. viel rascher; oberhalb 85° entfärbt sich die Fl. Da bei 90—100° der P eine zähe, schwarze M. bildet u. sich der Einw. des  $\text{NH}_3$  entzieht, so mußten die Rohre, unter Hinzugabe von Schrotkugeln (später Stahlkugeln), mehrere Tage lang geschüttelt werden. Beim Öffnen der Rohre in fl. Luft war Überdruck nicht vorhanden. Nach Verdampfen des stark nach Phosphorwasserstoff riechenden  $\text{NH}_3$  extrahierte man den Rückstand mit  $\text{CS}_2$ , wobei

zu 25—75% des angewandten P, ein feines, schwarzes Pulver hinterblieb. Dasselbe ist wenig beständig u. bräunt sich leicht; es enthält 2—3% N, ca. 1% H u. 74—81% P. Durch Kochen mit HCl oder durch Behandeln mit k., sehr verd. HNO<sub>3</sub> geht es in einen intensiv roten Körper über, dessen P-Gehalt zwischen 86,8 u. 89,2% schwankt.

Der gesamte N-Gehalt der schwarzen Substanz geht bei dieser Umwandlung als NH<sub>3</sub> in die S. über. Das entstandene orange- bis ziegelrote Prod. schwärzt sich durch NaOH u. NH<sub>3</sub>; doch wird durch SS. die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt; heiße NaOH löst unter PH<sub>3</sub>-Entw. In ihrem P-Gehalt würde die Substanz dem Phosphorsuboxyd entsprechen; jedoch hat sich hierfür, wie überhaupt für die Existenz des P<sub>4</sub>O eine analytische Grundlage nicht erbringen lassen. — Durch langwierige u. mühsame Verss. gelang schließlich die Darst. des schwarzen Körpers in reiner Form. Die Substanz gleicht dann im Aussehen der Kohle, glänzt z. T. wie Anthrazit; auch beim Zerreiben bleibt sie schwarz; u. Mk. ist sie an manchen Stellen rötlichgelb durchsichtig; D.<sup>23</sup> 1,99—2,03. An der Luft verändert sich der Körper augenscheinlich nicht u. wird durch HCl erst nach längerem Erhitzen gerötet. In dieser Form zeigt das Prod. einen P-Gehalt von 94,4—96,6% bei ca. 4% N, welcher Gehalt bei längerem Aufbewahren über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sinkt, offenbar durch Abgabe von NH<sub>3</sub>. — Bei der Darst. der Substanz ist die B. irgend erheblicher Mengen von Nebenprodd. nicht nachzuweisen; die Entstehung des beobachteten gasförmigen PH<sub>3</sub> verläuft unabhängig von der Hauptrk. u. ist wahrscheinlich hervorgerufen durch geringe Mengen Wasser, die schwer ganz auszuschließen sind.

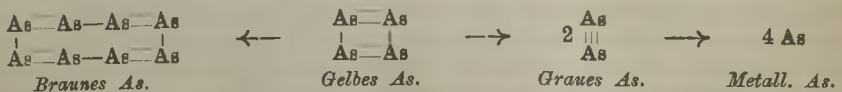
Füllt man den schwarzen Körper in ein Rohr, evakuiert u. erwärmt langsam, so beginnt bei 115° schwache Gasentw., die bis 300° anhält; 0,426 g Substanz lieferten 11,2 ccm NH<sub>3</sub> und etwa 1 ccm H u. PH<sub>3</sub>. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die in der Hitze unverändert aussehende Substanz rot. Wird weiter erhitzt, so erscheint bei 370° ein geringer Beschlag von farblosem P; bei 470° erfolgt stärkere Dest., und die Hauptmenge kondensiert sich als farbloser u. roter P; wobei noch wenig Gas entweicht; der hinterbleibende, lockere, grauweiße Rückstand (0,5—2% der angewandten Substanz) ist offenbar *Phosphorstickstoff* (39,5% N statt 42,9%). — Der rote Körper, welcher aus dem schwarzen bei 300° gebildet wird, besteht in der Hauptsache aus elementarem P; gefunden wurde 98,4—99,9% P. — Durch fl. NH<sub>3</sub> färbt sich dieses Prod. wieder schwarz; doch enthält der entstehende Körper dann nur 0,5% NH<sub>3</sub>, die mithin genügen, um die rote Substanz schwarz zu färben.

Aus den Verss. ergibt sich folgendes. Bei der Rk. zwischen P u. NH<sub>3</sub> besteht der Hauptvorgang darin, daß sich der farblose P in roten verwandelt; nebenher bildet sich fester Phosphorwasserstoff und ein Phosphoramid (oder -imid). Der Phosphorwasserstoff bindet NH<sub>3</sub> zu einem schwarzen Salze, welches das gesamte Prod. schwarz erscheinen läßt; durch SS. oder durch Erhitzen wird das NH<sub>3</sub> entfernt u. der wahrscheinlich gelb oder rot gefärbte Phosphorwasserstoff freigemacht, der dann durch NH<sub>3</sub> wieder geschwärzt werden kann. Das Phosphoramid geht beim Erwärmen in Phosphorstickstoff, P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, über, woraus man mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen kann, daß das Amid sich von fünfwertigem P ableitet. Der Phosphorwasserstoff dürfte mit dem bekannten P<sub>4</sub>H<sub>5</sub>(P<sub>12</sub>H<sub>8</sub>) nicht identisch sein. — Im Gegensatz zum roten Handelsphosphor u. zum SCHENCKschen P stellt der aus der schwarzen Substanz gewonnene rote P vielleicht eine einheitliche Art dar. Vf. hat vergleichende Verss. über einige Eigenschaften der verschiedenen Phosphorarten angestellt. Die folgenden D.-Bestst. wurden nach der Schwebemethode in einem Gemisch von Bromoform u. Xylol bei 22° ausgeführt:

I. HITTOFF'scher P . . . . .	2,35—2,37
II. Gewöhnlicher roter P . . . . .	2,17
III. Vom Vf. gewonnener roter P . . . . .	2,02—2,05
IV. SCHENCK'scher P . . . . .	2,02.

I. krystallisiert wahrscheinlich monoklin; II. ist u. Mk. größtenteils undurchsichtig, mit Methylenjodid benetzt, scheint er braunrot durch; IV. sieht anders aus und ist in letzterem Falle gelbrot durchsichtig, auch wirkt er nicht auf das polarisierte Licht; ebenso verhält sich III. — Für die Best. des F. unter Druck wurde der P in starkwandige Capillaren eingeschlossen u. im Salpeterbad erhitzt. II. schm. bei 600—615° fast ganz zu einer gelben Fl.; bei langsamem Abkühlen scheiden sich bei 550° rote, vielleicht krystallisierte Teilchen ab. — Genau dieselben Erscheinungen zeigt III. (u. auch die schwarze Substanz), während I. insofern abweicht, als das erste Schmelzen bei 620—625° erfolgt; beim Erstarren u. Wiederschmelzen zeigt sich kein Unterschied mehr. — Beim Erhitzen im Vakuum destilliert I. bei 350° (der letzte Teil bei ca. 500°), II. u. III. erst bei 420°. — Auf Grund der Unterss. hält Vf. den von ihm dargestellten roten P für identisch mit dem SCHENCK'schen P, besonders wegen der übereinstimmenden D. und wegen der Löslichkeit in w. NaOH. — Es wären somit, einschließlich des farblosen P, vier auch chemisch verschiedene Formen des Phosphors zu unterscheiden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1593—1607. 23/5. [2/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Hugo Erdmann u. Rudolf Reppert, *Die polymeren Formen des Arsenmetalles*. (Vgl. C. 1908. I. 1144.) Von den vier Formen des Arsens konnte für die eine das Molekulargewicht nach zuverlässigen Methoden bestimmt werden. Es ist das die im Gaszustande farblose Substanz, welche bei rascher Abkühlung sich ohne Änderung ihres Molekularzustandes zu gelben Krystallen des regulären Systems verdichtet. Dies *gelbe Arsen*,  $As_4$ , ist nur im festen u. gasförmigen Zustande bekannt. Das gelbe Arsen ist nun mit den übrigen Formen des Arsens durch so eigenartige Umwandlungsvorgänge verknüpft, daß es möglich wird, auch deren Molekulargewichte mit großer Wahrscheinlichkeit anzugeben und selbst Konstitutionsformeln für sie aufzustellen. Für das gelbe Arsen ist, namentlich wegen seiner Beziehungen zum Arsensesquioxid,  $As_2O_3$ , eine Ringformel mit vier dreiwertigen Arsenatomen anzunehmen. Bemerkenswert ist bei dieser Form das große Volumen, das beim Übergange in den metallischen Zustand fast auf den dritten Teil herabsinkt. Bei diesem durch Licht und mäßige Erwärmung bewirkten Übergange handelt es sich also um den Vorgang  $As_4 = 4As$ . Beachtenswert ist, daß das Licht nur auf festes, gelbes Arsen spaltend einwirkt, daß es aber auf keine Weise gelingt, aus seinen Lsgg. graues oder metallisches Arsen abzuscheiden. Dies erklären die Vf. dadurch, daß das an und für sich schon labile Molekül von seiner Entstehungsweise her eine Raumerfüllung beibehalten hat, die mit der Außentemperatur im Mißverhältnis steht. Die Vf. haben nun festgestellt, daß dieser Zerlegungsprozeß in zwei deutlich voneinander zu scheidenden Phasen stattfindet: das vieratomige Molekül zerfällt zunächst in zwei zweiatomige Moleküle, welche sich ihrerseits in einatomiges, metallisches Arsen spalten.



Das zweiatomige As ist undurchsichtig und glänzend, unterscheidet sich aber von dem metallischen As scharf durch mangelnde Leitfähigkeit. Polymerisieren sich zwei Vierringe des gelben As zu einem Achtring, so stellt dies den Übergang

in *braunes As* dar, der auf verschiedene Arten, z. B. bei längerer Lichteinwirkung auf eine Lsg. des gelben As stattfindet. Auch dieser Vorgang ist mit einer erheblichen Kontraktion verbunden.

**Experimenteller Teil.** *Braunes Arsen, As<sub>3</sub>*, entsteht (mit etwas Schwefelverbb. verunreinigt), wenn man eine k. gesättigte Lsg. von arseniger S. mit Natriumhydrosulfid und dann tropfenweise mit Salzsäure versetzt. Reines, braunes As entsteht aus den Legg. des gelben As nach verschiedenen Methoden: durch Einleiten von reinem Sauerstoff, durch Belichtung, durch langes Stehen im Dunkeln oder durch katalytische Einw. von Arsenbromür; auch Acetylentetrabromid wirkt in ähnlicher Weise. Z. B. wird in 100 ccm einer 2,2%ig. Lsg. von gelbem Arsen in einem verdunkelten Behälter Sauerstoff eingeleitet, der über glühendem Palladiumasbest, durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, gereinigt ist. Das braune As zeigte: D.<sup>20</sup> 3,67—3,69. *Gelbes Arsen, As<sub>4</sub>*. Zur Darst. des gelben As wird 30 g Arsen in einem 60 cm langen Aluminiumrohr verflüchtigt und die Dämpfe durch einen Kohlensäurestrom in das Aufnahmegefäß mit CS<sub>2</sub> geleitet. (Im Original ist der App. abgebildet.) Das gelbe As zeigte: D.<sup>-20</sup> 2,35; D.<sup>-75</sup> 2,63. Aus der CS<sub>2</sub>-Lsg. läßt sich das gelbe As durch Alkoholzusatz ausfällen. D.<sup>18</sup> 2,026. Es wurde ferner die Umwandlungsgeschwindigkeit des gelben Arsens unter dem Einfluß verschiedener Strahlen untersucht. In weißem Bogenlicht und in violettem und ultravioletttem Licht geschieht die Umwandlung am schnellsten, in rotem Licht am langsamsten. Radiumstrahlen zeigten keine bemerkenswerte Wirkung.

*Graues As, As<sub>3</sub>*, entsteht bei der Darst. des gelben As als Nebenprod. Hellgraues, anscheinend rhomboedrischkristallinisches Pulver, D.<sup>20</sup> 4,64. Es entsteht auch durch Belichtung von festem, gelbem Arsen. Gelbes, graues u. braunes Arsen sind Nichtleiter für Elektrizität. Die Umwandlung der polymeren Formen in metallisches Arsen findet bei 303° plötzlich statt. Das braune Arsen wird vorher bei ca. 180—220° grau. Ganz reines, braunes As scheint dagegen schon bei 100° in graues As umgewandelt zu werden. Das gelbe As zeigt auf Metallsalzlsgg. starke Reduktionswirkung. Es scheidet aus Silbernitrat und Mercuronitrat Metall ab. Aus CuSO<sub>4</sub> wird anscheinend eine Schwefel- oder Arsenkupferverb. von wechselnder Zus. gefällt. Ein ähnliches Resultat wurde mit Quecksilbernitrat erhalten. Gelbes Arsen u. gelber Phosphor scheinen keine Mischkristalle zu bilden. (LIEBIGS Ann. 361. 1—31. 22/5. [8/3.] Berlin. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

Paul Lebeau und Pierre Jolibois, *Über die bestimmten Verbindungen des Siliciums und Palladiums*. Si und Pd vereinigen sich beim Erhitzen direkt unter beträchtlicher Wärmeentw., wobei 2 *Silicide* von der Formel: SiPd und SiPd<sub>2</sub> gebildet werden, von denen das erstere durch Einw. von verd. Kalilauge auf die mehr als 60% Si enthaltenden Schmelzen leicht isoliert werden konnte. Glänzende, bläulichgraue Bruchstücke, D.<sup>16</sup> 7,31, beständig gegen HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wird durch Fluor und Chlor in der Hitze angegriffen, durch O bei Dunkelrotglut oberflächlich oxydiert, durch HNO<sub>3</sub> und Königswasser bereits in der Kälte zers., durch Alkalilaugen langsam in Alkalisilicat und Pd zerlegt. Eine Isolierung des zweiten Silicids, SiPd<sub>2</sub>, gelang bisher nicht, doch wird die Existenz dieser beiden Silicide durch die vollständige Übereinstimmung bei der metallographischen Unters. u. der Best. der Schmelzbarkeitskurve des Si-Pd-Systems bewiesen. Das Studium der Erstarrung der Pd-Si-Gemische mit weniger als 20% Si ergab, daß diese Gemische die Erscheinung einer intensiven Wiedererhitzung zeigen, welche der Krystallisation einer übersättigten Lsg. zu entsprechen scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1028—31. [18/5.\*])

DÜSTERBEHN.

G. G. Henderson und J. C. Galletly, *Das Verhalten der Metalle beim Erhitzen*

in Ammoniak. (Forts. von BEILBY, HENDERSON, Journ. Chem. Soc. London 79. 1245; C. 1901. II. 1297.) Die Unters. der Einw. des Ammoniaks auf weitere Metalle bei hohen Temperaturen bestätigt in jeder Weise die älteren Beobachtungen, da das Ammoniak in allen Fällen zers. wird, wobei die Metalle in Nitride übergeführt werden oder die früher beschriebenen charakteristischen Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften erleiden. — Fein gepulvertes Mangan bildet im lebhaften Ammoniakstrom bei 800° das Mangannitrid,  $Mn_3N_2$ , ein schwarzes Pulver, das durch W., schneller durch SS. unter B. von  $NH_3$ - oder  $NH_4$ -Salzen zers. wird; es zers. sich auch beim Erhitzen an der Luft und wird im H-Strom zu Metall u.  $NH_3$  reduziert. — Chrom gibt bei 850° das Chromnitrid,  $Cr_3N_2$ , ein schwarzes, sehr indifferentes Material, das durch konz.  $HNO_3$  oder Königswasser nur langsam angegriffen wird; beim Erhitzen an der Luft verglüht es, während es durch schm. Natriumperoxyd leicht oxydiert wird; alle übrigen Agenzien bleiben wirkungslos. — Molybdän reagiert viel langsamer als Chrom mit  $NH_3$  bei 850°; nur ein kleiner Teil des Metalles wird dabei in Nitrid verwandelt. — Wolfram zers. zwar  $NH_3$ , doch bleibt die B. von Nitrid praktisch ganz aus. — Titan bildet unter ähnlichen Bedingungen ein bronzefarbiges Nitrid, das aber nur 5–6,8% N enthält; es wird nur durch h., konz.  $H_2SO_4$  oder beim Erhitzen an der Luft zers.; gegen H ist es sehr beständig. — Zinn und Blei bilden keine Nitride; die Rk. zwischen Zinn u.  $NH_3$  beginnt schon bei ca. 170°. — Die Unters. des Zinks ergab die Bestätigung der Angaben von WHITE u. KIRSCHBRAUN (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1343; C. 1906. II. 1677). — Das Cadmium ist dem Zink ähnlich, doch enthält das grüne Nitrid stets große Mengen des unveränderten Metalles. — Aluminium geht nur zum kleinen Teil in Nitrid über, obwohl viel  $NH_3$  zers. wird. — Palladium zers.  $NH_3$  sehr stark, bildet aber kein Nitrid. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 387–89. 30/4. [24/3.\*].)

FRANZ.

André Brochet, Untersuchungen über die Elektrolyse der Alkalichloride. Vf. teilt ausführlich seine mit und ohne Diaphragma erzielten Ergebnisse mit, sowie seine Beobachtungen über den Einfluß von Metallen und ihren Oxyden bei der diaphragmenlosen Elektrolyse. Der Einfluß derselben erklärt sich aus ihren besonders festgestellten Wrkgg. auf Natriumhypochlorid. Nach den Verss. und Interpretationen des Vf. verhindern die Oxyde des Ni u. Co die B. des Chlorats durch Zerstörung des Hypochlorits, während die auf das letztere wirkungslosen Oxyde des Zn, Al, Cr, den Gang der Chloridelektrolyse nicht beeinflussen. Vf. empfiehlt deshalb an Stelle der gebräuchlichen Ni-Elektroden die bisher nicht benutzten Zn-Elektroden, die natürlich für saure Elektrolyte nicht verwendbar sind. Einzelheiten vgl. Original. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 532–43. 5/5.)

LÖB.

H. W. Foote und W. C. Chalker, Polyjodide des Kaliums, Rubidiums und Caesiums. Nach Unterss. von ABEGG und HAMBURGER (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 403; C. 1906. II. 1383) existieren bei 25° die Alkaliperjodide:  $KJ_7$ ,  $RbJ_5$ ,  $RbJ_7$ ,  $RbJ_9$ ,  $CsJ_5$ ,  $CsJ_7$  oder  $CsJ_9$  u.  $CsJ_9$ . Durch frühere Unterss. anderer Autoren war die Existenz der Verbb.  $KJ_3$ ,  $RbJ_3$ ,  $CsJ_3$  und  $CsJ_5$  festgestellt worden. FOOTE (Amer. Chem. Journ. 29. 203; C. 1903. I. 1383) hat die Löslichkeit wechselnder Gemische von Caesiumjodid und Jod in W. bei Temperaturen unter und über 25° bestimmt. ABEGG und HAMBURGER haben eine im Prinzip ähnliche Methode angewandt. Diese bestand im wesentlichen darin, daß Alkalijodid im Thermostaten bei 25° mit wechselnden Mengen einer nahezu gesättigten Lsg. von Jod in Benzol geschüttelt wurde, bis sich die Konzentration der Jodlsg. nicht mehr veränderte. Aus der Zus. der Lsg. wurde auf die Zus. der festen Rückstände geschlossen. Vf. haben nun die früheren Verss. von FOOTE bei 25° wiederholt. Entsprechende



Veress. wurden mit Kalium- und Rubidiumjodid ausgeführt. Es wurde jedoch nicht nur die Zus. der Legg., sondern auch die der festen Rückstände genau ermittelt. Nach den Ergebnissen dieser Unterss. existieren bei 25° die von früheren Autoren beschriebenen Verbb.  $KJ_3$ ,  $RbJ_3$ ,  $CaJ_3$  und  $CsJ_3$ , sowie die von ABEGG und HAMBURGER beschriebene Verb.  $KJ_7$ . Dagegen wurde kein Anzeichen für die Existenz der von ABEGG und HAMBURGER beschriebenen Verbb.  $RbJ_7$ ,  $RbJ_9$ ,  $CsJ_7$  u.  $CsJ_9$  gefunden. (Amer. Chem. Journ. 39. 561—67. Mai. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

John Johnston, Über die Dissoziationsdrucke einiger Metallhydroxyde und -carbonate. Es werden die Dissoziationsdrucke von Calciumhydroxyd, Strontiumhydroxyd, Lithiumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd, Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat und ferner folgender Krystallhydrate:  $Ba(OH)_2 \cdot 16H_2O$ ;  $Ba(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ;  $8r(OH)_2 \cdot 8H_2O$  u.  $Sr(OH)_2 \cdot 2H_2O$  gemessen. Die Messung geschieht zum Teil nach der dynamischen Methode von BRILL (Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 375; C. 1905. II. 100), indem ein Luftstrom von bekanntem Wasserdampfpartialdruck über ein erhitztes Tiegelchen mit dem Hydroxyd geleitet und die Temperatur bestimmt wird, bei der Gewichtsverlust eintritt. Andere Versuchsreihen werden nach der statischen Methode ausgeführt, in einem Platinrohr mit der Substanz, das in einem elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt wird, u. das durch einen Luftpuffer mit einem Manometer in Verbindung steht. Für die Hydroxyde lassen sich die Resultate ungefähr durch Formeln von der Gestalt  $t' = at_w + b$  wiedergeben, worin  $t'$  die Temperatur, bei der der Wasserdampfdruck des Hydroxyds  $p$  mm ist,  $t_w$  die Temperatur, bei der Wasser einen Dampfdruck gleich  $p$  hätte, und  $a$  u.  $b$  Konstanten bedeuten. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der  $a$ - und  $b$ -Werte, sowie einiger der gemessenen Drucke, ferner der „Dissoziationstemperaturen“  $T_1$  (nach BRILL die Temperaturen, bei denen der Druck des gasförmigen Dissoziationsprod. gleich einer Atmosphäre wird), sowie der aus den Reaktionsisochoren berechneten Werte  $Q$  für die Dissoziationswärmen. Die mit einem Sternchen bezeichneten Werte sind extrapoliert:

		$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Li(OH)$	$Mg(OH)_2$	$Li_2CO_3$	$Na_2CO_3$
t' für einen Druck von p mm	5 mm	—	—	—	—	—	740°	940°
	9,2 mm	369°	452°	630°	561°	35°	—	—
	10 mm	—	—	—	—	—	783°	1100°?
	31,5 mm	408°	524°	710°	628°	53°	—	—
	50 mm	—	—	—	—	—	930°	—
	92 mm	448°	597°	789°	700°	74°	—	—
	100 mm	—	—	—	—	—	1010°	—
	234 mm	488°	670°	870°	782°	100°	—	—
	526 mm	527°	742°	951°	875°	147°	—	—
$T_1$	760	547°	778°	998°	924°	ca. 200°*	1270°*	ca. 1500°*
kg-cal	—	25,4	20,7	27,8	24,0	?	?	—
a	—	1,98	3,62	4,0	3,9?	ca. 1	—	—
b	—	349	416	590	530	?	—	—

Ordnet man die Hydroxyde und die Carbonate der Elemente nach der Größe der Dissoziationstemperatur, also nach der Leichtigkeit, mit der diese Verbb. dissoziieren, so ergibt sich dieselbe Reihenfolge wie im periodischen System.

Die  $Q$ -Werte der obigen Tabelle erlauben eine Überprüfung der Gültigkeit des neuen NERNSTschen Wärmethorems in ähnlicher Weise u. mit analogen Näherungsformeln, wie sie BRILL (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 735; C. 1907. I. 862) für die Carbonate vorgenommen hat. Die so nach NERNST berechneten  $Q$ -Werte stimmen

mit den beobachteten nur schlecht überein, was vielleicht auf das abnormale Verhalten des Wasserdampfes zurückzuführen ist. Dagegen gibt die RAMSAY-YOUNGSCHE Regel für die korrespondierenden Temperaturen zweier verdampfender Stoffe, wonach  $T - T' = A + B(T_w - T'_w)$  ist, auf die Dissoziationsdrucke der Hydroxyde mit W. als Vergleichsstoff angewendet, ziemlich befriedigende Resultate. Es wird schließlich eine theoretische Ableitung der RAMSAY-YOUNGSCHE Regel u. einige neue Anwendungen derselben gegeben: nimmt man Wasser als Vergleichsstoff, so erhält man für die korrespondierenden Temp. bei der Verdampfung der folgenden Stoffe sehr gut lineare Beziehungen: Stickstoff, Sauerstoff, die Halogene, Quecksilber, Schwefel, die Alkohole der Fettreihe, die Krystallhydrate und die von TAMMANN bestimmten Dampfdrucke der Lsgg. von NaJ, NaBr, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KF, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und MgCl<sub>2</sub>. Diese Regel läßt sich daher für Interpolationen stets gut verwenden. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 330—58. 31/3. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

Hugo Erdmann u. Heinrich van der Smissen, *Zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Calciums*. Die Vf. untersuchen das chemische Verhalten des metallischen Calciums genau. Calcium ist sehr beständig gegen trockenes Sauerstoffgas. Im übrigen ist es sehr reaktionsfähig. Calciumhydrür, CaH<sub>2</sub>, zers. sich mit W. heftig, ist aber gegen alle wasserfreien Reagenzien reaktionslos. Calciumamalgam wurde erst durch längeres Erhitzen auf 400—500° im Sauerstoffstrom oxydiert. Metallisches Calcium wird schon bei gewöhnlicher Temperatur amalgamiert, doch genügen winzige Spuren von Feuchtigkeit, um das Metall mit einer unsichtbar feinen Oxydschicht zu bekleiden, so daß es dann erst bei 100—200° amalgamiert wird. Calciumnitür, Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, wird am bequemsten durch Einschmelzen von Calciumstücken in einem eisernen Tiegel und Einleiten eines raschen Stickstoffstromes dargestellt. Es wurde, entgegen anderen Angaben, gefunden, daß weder Calciumhydrür mit Stickstoff, noch Calciumnitür mit Wasserstoff bei 500—800° nachweisbare Mengen Ammoniak liefert.

Calciumammoniak entsteht am bequemsten aus Calciumfeile bei 0°. Es verbrennt an der Luft mit glänzender Feuererscheinung. Die Vf. nehmen für das Calciumammoniak nebenstehende ringförmige Struktur an.

$$\text{Ca} \begin{cases} \text{NH}_2 - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH} - \text{NH}_2 \end{cases}$$

Mit Äthylamin reagiert Ca erst über 250°, bildet aber nur Nitür und Hydrür. Mit sd. Anilin reagiert Ca; hierbei, besser aber unter Druck bei 200°, entsteht Calciumanilid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>2</sub>Ca. Weißes, mikrokristallinisches Pulver, D. 1,17, unl. in Ä., Bzl., Lg. Zers. sich an der Luft, namentlich an feuchter, augenblicklich unter starker Selbsterhitzung, eventuell unter Erglühen. In trockenem Sauerstoff erfolgt explosionsartige Zers. W. und SS. spalten sofort. Jodäthyl reagiert sofort unter B. von Äthylanilin, Benzoylchlorid unter B. von Benzanilid, Phosgen unter B. von s-Diphenylharnstoff, CS<sub>2</sub> unter B. von Diphenylthioharnstoff. Mit SO<sub>2</sub> konnten keine konstanten Prodd. erhalten werden. CO<sub>2</sub> bildet das Calciumsalz der Carbanilsäure, (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Ca. Weißes, gegen Sauerstoff und W. beständiges Pulver. SS. spalten in CO<sub>2</sub>, Anilin- und Calciumsalz. Bei der trockenen Dest. entsteht s-Diphenylharnstoff.

Mit o-Toluidin reagiert Ca erst bei 240°. Calcium-o-tolylamid, (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>2</sub>Ca, bildet ein weißes Pulver von gleichen Eigenschaften wie das Anilid. Mit CO<sub>2</sub> entsteht o-tolylcarbaminsäures Calcium, (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Ca. Wird durch SS. und trockene Dest. analog gespalten wie das carbanilsäure Salz. In gleicher Weise entsteht bei 260° Calcium-p-tolylamid, (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>2</sub>Ca, und aus diesem p-tolylcarbaminsäures Calcium und s-Di-p-tolylharnstoff. Mit Diphenylamin bildet Ca bei 355° Calciumdiphenylamid, (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>2</sub>Ca. Weißes Pulver, das sich mit Spuren von Luft grün färbt und mit trockenem Sauerstoff nur langsam reagiert. Feuchte Luft bewirkt dagegen heftige Zers., eventuell Erglühen, nasser Sauerstoff explosionsartige Oxydation.

W. und verd. SS. zers. nur langsam. Konz.  $H_2SO_4$  löst farblos unter B. von Diphenylamin und  $CaSO_4$ , war die Verb. jedoch vorher mit einer Spur Luft in Berührung gekommen, so ist die Lsg. tief indigoblau. Die Farbe verschwindet mit W. Benzoylchlorid liefert *Diphenylbenzamid*, Phosgen *Tetraphenylharnstoff* oder, wenn es im Überschuß angewandt wird, *Diphenylcarbaminchlorid*,  $CO_2$  *diphenylcarbaminsaures Calcium*. Weißes Pulver, das von SS. sofort gespalten wird. Liefert bei der trockenen Dest. etwas Tetraphenylharnstoff.

Ebenso wie Anilin reagieren anscheinend bei  $280^\circ$  die beiden *Naphthylamine* und bei  $240^\circ$  *p-Anisidin*, jedoch unter durchgreifender Zers. *Benzidin* wird bei  $420^\circ$  noch nicht angegriffen. *Äthylanilin* reagiert bei  $290^\circ$ , doch wurde das Calcium-äthylphenylamid nur unrein erhalten. *Acetamid* reagiert bei  $100^\circ$  unter B. einer gallertigen Verb. *Acetanilid* reagiert bei  $200^\circ$  unter B. von Anilin, Aceton und anscheinend Acetaldehyd. *Phenylhydrazin* reagiert bei  $100^\circ$  unter weitgehender Zers. Als Hauptprod. entsteht ein weißes Pulver, dessen Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte. Es zersetzt sich selbst mit trockenem Sauerstoff unter blendender Feuererscheinung explosionsartig. Auch  $CO_2$  wird so heftig absorbiert, daß völlige Zers. eintritt.

Entgegen den Angaben von MOISSAN reagiert Calciumhydrür mit  $SO_2$  nicht. Die angegebene B. von Hydrosulfit trat auch nicht spurenweise ein. Auch die Angabe von MOISSAN, daß Calciumhydrür mit Acetylen Calciumacetylen bildet, wurde nicht bestätigt gefunden, ebensowenig die B. von Formiat aus Calciumhydrür und  $CO_2$ . In beiden Fällen blieb das Calciumhydrür unverändert. Auf *Benzol*, *Naphthalin*, *Trimethylmethan* und *Acenaphthen* wirkt Calcium bei  $400^\circ$  noch nicht ein. Mit *Fluoren* entsteht eine schwarze M. Absol. *Essigester* reagiert erst bei  $300^\circ$ , bei Ggw. von einer Spur A. dagegen schon bei  $150^\circ$ . Die entstehende Verb. wurde noch nicht untersucht. In *Acetessigester* löst sich Ca über  $100^\circ$  unter Wasserstoffentw. auf. Unter Verwendung von Naphthalin als Verdünnungsmittel erhält man bei  $150^\circ$  reinen *Calciumacetessigester*,  $(C_8H_7O_2)_2Ca$ . Mikrokrystallinisches, weißes Pulver, sl. in A., Chlf., h. Bzl. und Naphthalin, wl. in W., Ä. und Lg. F. 215 bis  $220^\circ$  unter Zers. bei schnellem Erhitzen. Auch *Äthylacetessigester* reagiert bei  $170^\circ$  und *Malonester* bei  $160$ – $180^\circ$  mit Ca ebenso, doch konnte das Prod. nicht rein erhalten werden. (LIEBIGS Ann. 361. 32–68. 22/5. [8/3.] Berlin. Anorgan.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) POSNER.

J. D'Ans, *Über Caesiumdicalciumsulfat*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 187; C. 1908. I. 926.) Zu seiner Darst. versetzt man nicht zu verd. Lsgg. von  $Ca_2SO_4$  mit Gips. Nach einigen Stunden ist dieser vollkommen umgewandelt. Das gebildete Salz,  $Ca_2Cs_2(SO_4)_2$ , erinnert in seiner äußeren Form u. Mk. an die analogen  $NH_4$ - u. Rb-Salze. Die Mutterlauge kann mit  $50\%$ ig. A., dann mit A. u. Ä. entfernt werden. Das — anscheinend einzige beständige — Doppelsulfat des Cs mit Ca ist außerordentlich beständig, je höher die Temperatur, um so mehr. — Eine Zusammenstellung der bekannten Doppelsulfate der Kaliumklasse mit Ca zeigt, daß sich ausnahmslos die Beständigkeit mit steigendem Atomgew. des Alkalis gegen niedrigere Temperaturen verschiebt.  $NH_4$  nimmt dabei stets eine Mittelstellung zwischen K u. Rb ein. Calciumdoppelsulfate des Thalliums zu erhalten, gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1776–77. 23/5. [7/5.] Chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Darmstadt.) BLOCH.

J. D'Ans, *Neutrale Tripelsulfate des Calciums*. Der Vf. stellte eine Anzahl von „Polyhaliten“ des K u.  $NH_4$  mit Cu, Cd, Ni u. Zn her. Man kocht genügend konz. Lsgg. des Metall- und Alkalisulfats mit Gips, wobei nach kurzer Zeit die B. des „Polyhalits“ schon mkr. erkennbar ist. Dann kocht man weiter, bis der Gips

vollständig umgewandelt ist, saugt warm ab, wäscht rasch mit wenig W., verd. A., zuletzt A. und Ä. und trocknet. Besonders leicht gelingt die Darst. des *Kupferkaliumpolyhalits* und des *Nickelkaliumpolyhalits*. Der Vf. führt die Analysen des *Kupferammonium-* und *Cadmiumkaliumpolyhalits*,  $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , resp.  $\text{Ca}_2\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  an. Weiter erhielt der Vf. *Zinkkaliumpolyhalit*. Die Kalium- u. Ammoniumpolyhalite des Cu sind hellblau, das  $\text{NH}_4$ -Salz etwas dunkler als das K-Salz. Die neuen Polyhalite, besonders der Kupferkaliumpolyhalit, krystallisieren besser als der eigentliche Polyhalit. — Zur Darst. des *Polyhalits*,  $\text{Ca}_2\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , selbst kocht man (besser als die Methode von BASCH, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1900. 1084; C. 1901. I. 197) die Lsg., die möglichst konz. an  $\text{MgSO}_4$  noch etwa 4 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf 100 g W. enthält, mit Gips oder besser einer Mischung von Syngenit u. Gips. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1777—79. 23/5. [7/5.] Chem. Inst. der Techn. Hochsch. Darmstadt.) BLOCH.

**E. Wedekind, Über kolloides Zirkonium.** (Zum Teil nach Verss. von S. Judd Lewis.) (Cf. Ztschr. f. Elektrochem. 9. 631. [1903]; Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 385; C. 1905. II. 444; Chem.-Ztg. 31. 654; C. 1907. II. 667). Zirkonkaliumfluorid und metallisches Kalium wurden in einem kupfernen App. mit wassergekühlten Bleidichtungen unter trockenem Ä. zusammengegeben und nach Abdestillieren des Ä. im Vakuum 30—40 Minuten mit Gebläse erhitzt. Nach Abkühlen mit Eiswasser wurde das überschüssige K mit absol. A. entfernt, und der harte Rückstand mit A. verrieben und ausgewaschen und mit W. von KF befreit. Unverändertes Zirkonkaliumfluorid darf nicht mehr vorhanden sein (was bei Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse gelingt, wenn man Na statt K verwendet), da sonst Zr bei der Behandlung mit Mineralsäuren erheblich gelöst wird. Wäscht man das Zr nach Digestion mit verd. S. (Entfernung von Oxyd, bezw. Hydroxyd) auf dem Filter mit k. W., gelingt es relativ leicht, eine säurefreie kolloide Zr-Lag. in W., die durch Dialysieren in Pergamentschläuchen leicht weiter gereinigt werden kann, zu erhalten. Ist der Gehalt an Kolloid erschöpft, können durch Behandeln mit verd. HCl weitere Kolloidlagg. erhalten werden. Das so dargestellte sehr beständige, grauschwarze, schwarz opaleszierende *Zirkonium-Hydrosol* zeigt typische Kolloidrrk. (Einzelheiten siehe im Original); alkal. Elektrolyte (einschließlich der Salze, welche durch Hydrolyse  $\text{OH}^-$ -Ionen liefern), Pikrinsäure, Arsensäure koagulieren, saure Elektrolyte meist nicht; je höher das At.-Gew. der Kationen, desto geringer die Koagulationsfähigkeit eines Salzes; Zr wandert nach der Kathode.

Nach ultramikroskopischen Verss. von Siedentopf zeigen die Kolloidteilchen zwei Größenklassen, erste und vierte; die Amplitude ihrer BROWNSchen Bewegung beträgt bei  $16^\circ$  1, bezw. 6  $\mu$ . — Das getrocknete Kolloid enthielt 87,5—80% Gesamt Zr und 36—71% ungebundenes Zr; das Hydrogel ca. 2,7% W., 31,2% freies Zr, 47,6% gebundenes Zr. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 289—93. April. [März.] Tübingen.) GROSCHUFF.

**H. Kreuzler, Über reines Eisen.** Das beste Elektrolyteisen des Handels ist unrein. Der Vf. geht vom reinsten MOHRSchen Salz aus, das mit reinster Oxalsäure gefällt wird; wobei alle Reagenzien ( $\text{H}_2\text{O}$ , HCl) vorher sorgfältig gereinigt werden. Prüft man Eisen auf Schwefel, so löst sich in der S. erst alles reine Eisen auf, und die Schwefelrk. tritt erst am Ende der Auflösung ein. Das Eisenoxalat wird zu Oxyd verbrannt, wobei eine Ätherflamme benutzt wird, weil aus einer Leuchtgasflamme stets Schwefel gebunden wird. Das Oxyd wird mit elektrolytischem Wasserstoff in einem Hartglasrohr reduziert. Diese Darstellung muß mehrmals wiederholt werden, da das Fe noch Schwefel enthält. Es wird in HCl gel. und wie oben behandelt. Bei der Reduktion sind *Porzellanapp.* auszuschließen, da feuchter Wasser-

stoff aus ihnen merkliche Mengen *Schwefelwasserstoff* bildet (aus dem Schwerspat der Glasur). Das gleiche gilt in schwächerem Maße auch für Glas. *Quarzapp.* werden von heißem Eisenoxyd angegriffen, doch ist die Silicatkruste leicht zu entfernen.

Auch das im Quarzrohr hergestellte Eisen enthält Schwefelapuren, weil der amorphe Quarz in der Hitze gasdurchlässig ist. Das lockere Eisen wird hydraulisch zu Stiften gepreßt, zwischen denen im Vakuum mit 100 Amp. ein Lichtbogen erzeugt wird. Die abschmelzenden Eisenkugeln werden in Quecksilber aufgefangen. Die dabei frei werdenden Gase werden im App. selbst spektral untersucht. Das so erhaltene Eisen enthält kaum Schwefel ( $\frac{1}{60000} - \frac{1}{100000}$  des S-Gehaltes von bestem Dynamoblech) Mn, Cu, Ni können zu ca. 0,001% vorhanden sein. Ein wenig Wasserstoff ist nach einmaligem Schmelzen noch vorhanden. Das reine Eisen ähnelt im Aussehen dem Platin, ist politurfähig, kristallinisch, grauweiß, sehr duktil und zähe. HCl greift es auch beim Kochen nicht merklich an, nur wenn es mit einem edleren Metall eine Kette bildet. HNO<sub>3</sub> löst das Fe leicht. Das reine Eisen zeigt stärkere Hysteresis als weniger reines. Der spezifische Widerstand ist bei 0°  $0,094 \times 10^{-4}$ , der mittlere Temperaturkoeffizient des Leitvermögens zwischen 0 u. 100° 0,0055. Diese Konstanten ändern sich bei der Erhitzung auf Gelbglut im Gegensatz zu weniger reinem Eisen nicht. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 344—50. 15/5. [1/5\*].)

W. A. ROTH-Greifswald.

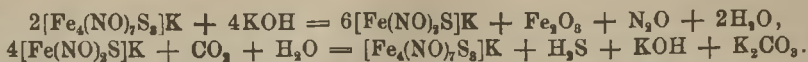
G. A. Hemsalech u. C. de Watteville, *Über das Spektrum des Eisens in der Flamme des Knallgasgebläses.* Die Vff. beobachten nach ihrem entsprechend abgeänderten Verf. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1266; 146. 748; C. 1908. I. 592. 1825) die zahlreichen Linien des Fe (vgl. Original) u. finden eine Energiekonzentration zwischen  $\lambda$  3500 und  $\lambda$  3900, wo die stärksten Linien auftreten. Die im Knallgasgebläse auftretenden Linien sind auch die stärksten bei Anwendung von Eisenbogenlicht. Die dem Fe im Sirius zugeschriebenen Linien finden sich fast alle in dem Eisenspektrum im Knallgasgebläse mit Ausnahme der dem Protofer zugeschriebenen Linien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 962—65. [11/5\*].)

LÖB.

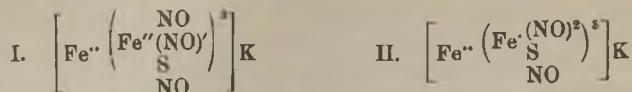
J. T. Conroy, *Einige Absetzungen von Eisensalzen.* In den Krystallisiergefäßen von *Ferrosulfatlagg.* bildet sich ein harter Bodensatz des Salzes  $\text{FeSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , das beim Behandeln mit W. zum Teil in Lsg. geht unter gleichzeitiger B. eines schweren, weißen Pulvers, das auch durch Verwitterung des Pentahydrats beim Liegen an der Luft entsteht und die Zus.  $\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  hat. — In den Röhren des Überhitzers des Deaconprozesses setzt sich ein basisches *Ferrochlorid* ab, das nach seinem Aussehen durch einen Sublimationsprozeß dorthin gelangt; es scheint dieselbe Substanz zu sein, die LIEBIG und WÖHLER beim Überleiten von Chlorwasserstoff über rotglühende Eisenspäne erhielten. — Werden beim Deaconprozeß frisch geteerte Röhren verwendet, so kann man im Kondensator *Hexachlorbenzol* beobachten, das offenbar durch Einw. von Chlor auf die Teersubstanz entsteht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 367—68. 30/4. [15/1\*] Liverpool.)

FRANZ.

I. Bellucci und P. de Cesaris, *Über die möglichen Konstitutionsformeln der Ferronitrosulfüre.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 424; C. 1908. I. 1922.) Vff. bestätigen vollkommen die von PAWEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2600) aufgestellten Gleichungen über die Umwandlung der Ferronitrosulfüre  $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2]\text{R}'$  durch w. Alkalien in  $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]\text{R}'$ , bezw. die entgegengesetzte Verwandlung bei Einw. von CO<sub>2</sub> in wss. Lsg. Die folgenden zwei Gleichungen geben ein Bild von diesen Umwandlungen:



Vf. kommen zu dem Schluß, daß die Konstitution der Nitrosulfüre durch Formel I. oder II. wiedergegeben werden kann, die beide von einem u. demselben



durch den Vers. erwiesenen Schema sich ableiten u. sich nur durch den Oxydationsgrad der Eisenatome unterscheiden. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln läßt sich noch nicht treffen, da beide den bisherigen Ergebnissen der Verss. entsprechen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 545—52. 26/4. Rom. Univ.-Inst. für allgemeine Chemie.) ROTH-Cöthen.

**Ed. Chauvenet, Thoriumoxyfluorid und Thoriumfluorid.** Wird das aus Silberfluorid u. Thoriumnitrat erhaltliche wasserhaltige Thoriumfluorid im Platinschiffchen in einem Strom wasserfreier HF auf 800° erhitzt oder das durch Fällen einer Thoriumnitratlg. mittels  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  gewonnene Thoriumfluorsilicat in einem langsamen H-Strom zers., so entsteht *Thoriumoxyfluorid*,  $\text{ThOF}_2$ , weißes, amorphes, unl. Pulver, welches bei der Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  HF entwickelt. Durch Überleiten von wasserfreier, gasförmiger HF über wasserfreies Thoriumchlorid oder noch besser über Thoriumbromid, erhält man bei 350—400° glatt wasserfreies *Thoriumfluorid*,  $\text{ThF}_4$ , weißes, amorphes, gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beständiges Pulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 973—74. [11/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**A. Duboin, Über die Jodmercurate des Thoriums und Aluminiums.** Aus der durch abwechselndes Auflösen von  $\text{ThJ}_4$  und  $\text{HgJ}_2$  in w. W. bis zur jeweiligen Sättigung gewonnenen Fl. schied sich beim Erkalten zunächst etwas  $\text{HgJ}_2$  und sodann ein sehr wenig beständiges, außerordentlich zerfließliches Jodmercurat von der Zus.:  $\text{ThJ}_4 \cdot 5\text{HgJ}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  ab, welches durch W. rasch zersetzt wird. Die dunkelbraune Mutterlauge erhielt durch Schütteln mit  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  eine gelbe Färbung; D.<sup>18°</sup> 3,512, Zus.: 10,07, 10,26% Th, 21,99, 22,26% Hg, 51,18, 51,23% J, 16,76, 16,25% W. — Die Mutterlauge des kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 713; C. 1907. II. 2025) beschriebenen Aluminiumoxyjodmercurats schied über  $\text{BaO}$  im Laufe einiger Monate eine geringe Menge außerordentlich zerfließlicher Prismen von der Zus.:  $\text{AlJ}_3 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , l. in W. ohne Zers., ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1027—28. [18/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**A. Stadeler, Beitrag zur Kenntnis des Mangans und seiner Legierungen mit Kohlenstoff.** *Mangan* mit mehr als 96% Mn (F. 1207°, D. 7,089; allotrope von Wärmetönungen begleitete Umwandlungen sind [nach mit LINDEKESCHER Schaltung aufgenommenen Abkühlungskurven] nicht vorhanden) konnte Vf. im Handel nicht erhalten. Raffinationsverss. scheiterten daran, daß bei Abnahme des Gehaltes an der einen Verunreinigung andere zunahmen (beim Schmelzen mit 5%  $\text{KMnO}_4$  nahm Si von 1,3% auf 0,29% ab, Fe infolge Abbrands und Verdampfens des Mn von 1 auf 2% zu, während Al [1,46%] unverändert blieb). Das Metall (100 g) wurde im Kryptolofen (Beschreibung s. im Original) unter  $\text{N}_2$  in Schamottetiegeln, die mit Magnesit ausgeschmirt waren, geschmolzen.

**Mangan-Kohlenstoff-Legierungen.** Kohlenstoff wurde als Zuckerkohle zugegeben. Durch hohes Erhitzen (bis 2000°) im Kohletiegel konnten an Kohle gesättigte Schmelzen (6,72% C) erhalten werden. *Mangancarbid*,  $\text{Mn}_3\text{C}$ , (6,72%, F. 1217°,

D. 6,888).  $Mn$  u.  $Mn_3C$  geben eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Maximum in der Erstarrungskurve bei 3,32% C und  $1271^\circ$  (von Mn bis zum Maximum polygonale Körner, vom Maximum bis  $Mn_3C$  nadelförmig; Bruch weiß und silberartig); bei fallender Temperatur tritt nach thermischen und mkr. Unterss. in Verb. mit Glüh- und Anlaßverss. bei 0—3,60% C eine Entmischung der Mischkrystalle (Maximum der Entmischungskurve) 3,60% u.  $855^\circ$ ) ein. Zementierverss. verliefen negativ. Der Arbeit sind zahlreiche Mikrophotographien beigelegt. (Metallurgie 5. 260—67. 8/5. 281—88. 22/5. Aachen. Eisenhüttenmännisches Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Starke, *Einige Versuche über die Sekundärstrahlen des Radiums.* (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 267—84. — C. 1908. I. 1515.) W. A. ROTH Greifswald.

Otto Hahn u. Lise Meitner, *Über die Absorption der  $\beta$ -Strahlen einiger Radioelemente.* Die wahren Absorptionskoeffizienten der  $\beta$ -Strahlen werden bei der Absorption mittels Metallfiltern nicht erhalten, da die Sekundärstrahlen, die reflektierten Strahlen etc. Verwicklungen herbeiführen. Untersucht werden verschiedene Thoroderivate (Nomenklatur s. Physikal. Ztschr. 9. 245; C. 1908. I. 1820) U + UX, Radioblei, Radium E<sub>2</sub> und Ra. Das Elektroskop ist unten durch eine 0,045 mm dicke Al-Folie bedeckt (ca. 7 cm Luft entsprechend), welche nur die rascheren  $\beta$ -Strahlen durchläßt. Die radioaktiven Substanzen befinden sich, mit wechselnden Al-Schichten bedeckt, etwa 3 cm unter dem Elektroskop. Alle Resultate beziehen sich auf diese Anordnung. Die Mesothorpräparate enthalten ca. 1%<sub>00</sub> Ra; das Radiothor wird, wenn das ursprünglich vorhandene ThX zerfallen ist, von Zeit zu Zeit abgetrennt. Weder bei dünnen, noch bei dicken Al-Schichten gehorcht die Absorption einem reinen Exponentialgesetz. Für Th2 erhält man dieselben Kurven wie für das komplexe Mesothor. Beim aktiven Beschlag des Th ( $\beta$ -Strahler: ThA + B + C) liegen die Verhältnisse anders als beim Mesothor. Die Absorption folgt bei dicker aktiver Schicht fast genau einem Exponentialgesetz, bei dünner Schicht finden sich für wenig Al-Folien deutliche Abweichungen (zu geringe Absorption). Verwendet man die aktive Substanz in dünner Schicht, nimmt aber dicke Al-Folie, so erhält man einen ganz anderen Verlauf. Es zeigt sich, daß die  $\beta$ -Strahlen des ThA sehr stark ionisierende Wrkg. besitzen, aber leicht absorbierbar sind. Die Absorption der  $\beta$ -Strahlen von ThB + C allein gehorcht streng dem Exponentialgesetz. Die Abscheidung des ThB + C auf Nickelblech in saurer Lsg. (v. LEBCH) ist im allgemeinen besser als das Niederreißen mit Tierkohle (LEVIN), zur schnellen Trennung von ThA ist das Tierkohleverfahren jedoch sehr geeignet. Auf zwei unabhängigen Wegen wird ermittelt, daß der Anteil der der ThA-Strahlung an der gesamten  $\beta$ -Ionisation des aktiven Nd. ca. 45% ist. Untersucht man ein reines ThA-Präparat mehrmals hintereinander, so treten allmählich die stärker durchdringenden Strahlen des ThB + C immer mehr hervor. 0,051 mm Al absorbiert schon die Hälfte der  $\beta$ -Strahlung des ThA. Die  $\beta$ -Strahlung eines reinen ThA-Präparates wird, ebenso wie die von ThB + C, nach einem reinen Exponentialgesetz absorbiert. Die Vff. untersuchen noch mehr  $\beta$ -Strahlen, in der Voraussetzung, daß Abweichungen vom Exponentialgesetz auf Mangel an Einheitlichkeit der strahlenden Körper zurückzuführen ist. Für U und UX finden die Vff., wie bei den leicht absorbierbaren  $\beta$ -Strahlen des UX zu erwarten ist, die gleichen Kurven, die dem Exponentialgesetz streng gehorchen. Bei RaB und C zeigt die geschwungene Kurve deutlich die komplexe Natur der  $\beta$ -Strahlen. Ähnliches gilt in schwächerem Maße für die  $\beta$ -Strahlung von Radioblei. Die Vff. isolieren das RaE<sub>2</sub> aus dem Radioblei durch Kochen mit Tierkohle ziemlich vollständig; sie finden wieder eine merkliche Abflachung der Absorptionskurve, die, wie sie durch Nebenversuche

nachweisen, von einer Verunreinigung durch Ra herrührt. Nach deren Entfernung finden sie wie beim ThA u. ThB + C eine reine Exponentialkurve. Das Gleiche gilt für künstliche Mischungen verschieden schnell zerfallender aktiver Körper: ist die Verunreinigung zerfallen, so sind die Absorptionskurven die theoretischen geworden. Dann müßte die  $\beta$ -Strahlung des Mesothors, die nie die theoretischen Kurven gab, komplexer Natur sein; wenn einheitliche  $\beta$ -Strahlensubstanzen, wie das bei  $\alpha$ -Strahlen der Fall ist, nur eine Art von  $\beta$ -Strahlen aussenden, müßte das Th2 komplex sein, was bisher noch nicht konstatiert werden konnte. Bezüglich der  $\beta$ -Strahlen des Ra u. Aktiniums sind die Verhältnisse noch nicht gut zu übersehen. Die  $\beta$ -Strahlen des Mesothoriums liegen in ihrer Durchdringbarkeit zwischen denen des ThA und des ThB + C. Die rein logarithmischen Absorptionskurven erklären sich daraus, daß die Geschwindigkeit der  $\beta$ -Strahlen beim Durchgang durch die Materie nicht geändert wird. (Physikal. Ztschr. 9. 321—33. 15/5. [8/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. D. Kleeman, *Über die verschiedenen Arten der  $\gamma$ -Strahlen des Radiums und die sekundären  $\gamma$ -Strahlen, die sie erzeugen.* Der Vf. hat früher nachgewiesen, daß die  $\gamma$ -Strahlen des Radiums nicht homogen sind, sondern aus verschiedenen Gruppen von Strahlen bestehen (Philos. Magazine [6] 14. 618; C. 1908. I. 326). Die vorliegende Abhandlung führt die Unters. dieser Frage weiter und beschäftigt sich auch mit den sekundären Strahlen. Als Sekundärstrahlen werden verschiedene Metalle, ferner Schwefel und Kohle benutzt. Alle diese Materialien lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die Sekundärstrahlung jeder Gruppe unterscheidet sich von der jeder anderen Gruppe. Aber auch die Strahlen einer Gruppe sind nicht völlig homogen, sondern sind nur untereinander weniger verschieden als von denen der anderen Gruppe. Jede Gruppe der Sekundärstrahlen entspricht einer Gruppe der Primärstrahlen, ist jedoch leichter absorbierbar als diese. Jeder Stoff sendet diejenigen Sekundärstrahlen am wenigsten aus, die er am besten absorbiert. Wahrscheinlich bestehen ähnliche Beziehungen auch für Röntgenstrahlen. (Philos. Magazine [6] 15. 638—63. Mai. [18/2.] Cavendish Lab. Cambridge.) SACKUR.

Bertram B. Boltwood, *Über Ionium, ein neues radioaktives Element.* (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 370; C. 1907. II. 1592.) Vf. beschreibt zunächst ausführlich die von ihm und anderen Forschern angestellten Vers., deren Ergebnis die Entdeckung des neuen, die Muttersubstanz des Radiums darstellenden Elementes *Ionium* war. Die stärksten und reinsten Präparate werden erhalten, wenn man eine Lösung von Carnotit in Salzsäure mit den Chloriden von seltenen Erden versetzt und diese dann wie üblich als Oxalate fällt. Die weitere Trennung erfolgte gemeinsam mit dem Thorium durch wiederholte Fällung mit Thiosulfat. Schließlich erhielt Vf. etwa 1 mg, dessen Aktivität mehrere tausend mal größer war als die des Urans. Ionium sendet  $\alpha$  Strahlen vom Wirkungsbereich 2,8 cm in Luft aus und möglicherweise auch  $\beta$ -Strahlen, die leichter absorbiert werden, als die  $\beta$ -Strahlen des Urans X. Das Verhältnis der Aktivitäten von Ionium und Radium ist 0,76 (cf. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 291; C. 1908. I. 1903). Die Geschwindigkeit, mit welcher das Radium aus Lösungen des Ioniums entsteht, bleibt innerhalb 500 Tagen konstant; daraus folgt, daß die Halbperiode des Ioniums mindestens 25 Jahre beträgt. Seine Bildung aus Uranlösungen konnte, allerdings nur zu einem sehr geringen Betrage, direkt nachgewiesen werden. Seinen chemischen Eigenschaften nach steht das Ionium dem Thorium sehr nahe; es wird daher auch wahrscheinlich fast dasselbe Atomgewicht wie dieses besitzen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 365—81. Mai. [28/2.] New Haven, Conn.) SACKUR.



H. Pélabon, *Über die Verbindungen, welche das Silberselenid mit den Arsen-, Antimon- und Wismutseleniden bilden kann.* Aus dem Studium der Schmelzbarkeitskurven der Gemische von Silberselenid mit  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  u.  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ergab sich, daß die 3 Maxima, welche den Verbb.  $3\text{Ag}_2\text{Se} \cdot 4\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $3\text{Ag}_2\text{Se} \cdot 4\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $3\text{Ag}_2\text{Se} \cdot 4\text{As}_2\text{Se}_3$  entsprechen, auf der gleichen Ordinate liegen, und daß dieselbe Anzahl von Molekülen eines jeden der 3 Selenide die gleiche Erniedrigung des E. des Silberselenids hervorruft. Die aus dem Silberselenid u.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_4$  u.  $\text{Sb}_4\text{Se}_6$  gebildeten Systeme lieferten Schmelzbarkeitskurven von der gleichen allgemeinen Form, wie die oben genannten Gemische. Die Maxima entsprachen den Gemischen  $\text{SbSe} \cdot \frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_4 \cdot \text{Ag}_2\text{Se}$  u.  $4\text{Sb}_4\text{Se}_6 \cdot 5\text{Ag}_2\text{Se}$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 975—77. [11/5.\*]) DÜSTERBEEN.

J. H. Stansbie, *Die Reaktionen von Kupfer, Wismut und Silber mit Salpetersäure.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 1071; C. 1907. I. 324.) Vf. löst reines Kupfer, Wismut und Silber bei  $65^\circ$  in Salpetersäure (D. 1,2) auf, sammelt das entstehende Gas nach dem Waschen mit Natronlauge in einer Bürette und bestimmt in der alkal. Lsg. wie auch in der mit Alkalicarbonat alkal. gemachten Salzlsg. die salpetrige S. mit Permanganat. Hierbei wird gefunden, daß in Übereinstimmung mit DIVERS (Journ. Chem. Soc. London 43. 443) alle drei Metalle in molekulare Gemenge von Nitrat und Nitrit übergeführt werden; die Gasentw. ist auf sekundäre Rkk. zurückzuführen, die die salpetrige S. unter dem Einfluß zu hoher Konzentration und Temperatur erleidet. Diese sekundären Rkk. scheinen beim Ag-Salz einfacher zu sein als bei den beiden anderen, da bei diesem kein Stickstoff frei wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 365—66. 30/4. [13/2.\*]) FRANZ.

W. Guertler, *Über die Verwendung von Rückstandsanalysen zur Feststellung der Formeln von Metallverbindungen.* (Bemerkung zu einer Arbeit von M. Philips „Über das Siliciumkupfer“). M. PHILIPS hat sich (Metallurgie 4. 587. 613) mit der Frage nach der Formel des in Kupfersiliciumlegierungen enthaltenen Silicides befaßt und mittels Rückstandsanalyse die Formel  $\text{Cu}_7\text{Si}_3$  gefunden, wenn die Legierungen aus Gemengen dieses Silicides mit überschüssigem freien Si bestanden. Diese Formel steht im Widerspruch zu der von RUDOLFI aus thermischen Unters. gefolgerten Formel  $\text{Cu}_3\text{Si}$  (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 216; C. 1907. I. 1393.). PHILIPS hat aus der feingepulverten Legierung einmal das freie Si durch heiße Lsgg. von KOH u. Soda herausgelöst u. das hinterbleibende Silicid analysiert, er hat aber keinen Beweis dafür erbracht, daß der analysierte Körper nicht etwa ein heterogenes Gemenge verschiedener Substanzen war. Und doch ist es eine Tatsache, die Vf. früher schon an Fe und Ni-Si-Legierungen mit festgestellt hat (GUERTLER u. TAMMANN Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 163; C. 1905. II. 1488), daß auch das Silicid in Alkalien l. ist, sich aber bald mit einem schützenden Häutchen Metall überzieht. Die Analyse des so behandelten Silicides würde also immer zu hohem Metallgehalt liefern.

Das andere Mal hat PHILIPS das Gemenge Silicid u. Si mit Königswasser behandelt. Das Si des Silicides wird dabei zu  $\text{SiO}_2$  oxydiert, das freie Si aber bleibt unverändert und entwickelt bei der Behandlung mit Alkalilauge  $\text{H}_2$ , aus dessen Menge die Menge freien Si in der Legierung berechnet wird. Dagegen hat Vf. einzuwenden, daß ebenso wie metall. Si nach Unterss. von PHILIPS entgegen bisherigen Anschauungen von HF angegriffen wird, es auch sehr wohl entgegen den bisherigen Annahmen von Königswasser angegriffen werden könnte.

Vf. glaubt, daß sich bei Beachtung der von ihm angegebenen Fehlerquellen vor allem durch Erbringung des Homogenitätsbeweises sehr wohl die nötige Über-

einstimmung zwischen den Formeln der Silicide aus Rückstandsanalysen u. thermischen Unterss. erzielen läßt. (Metallurgie 5. 184—86. 22/3.) LEIMBACH.

**E. Rudolfi**, *Über die Verwendung von Rückstandsanalysen zur Feststellung der Formeln von Metallverbindungen*. Vf. wendet sich gegen einige irrige Bemerkungen sowie gegen „eine ganz verfehlte und irreführende Auffassung“ in einem Aufsätze von GUERTLER über denselben Gegenstand (S. voranst. Referat). GUERTLER sucht einen zu niedrigen Si-Gehalt der Cu-Silicide, wie ihn PHILIPS gefunden hat, zu erklären, während er selbst in seiner einzigen eigenen Rückstandsanalyse (Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 177) einen um 1,4% zu hohen Si-Gehalt gefunden hat. Auch läßt sich aus dem periodischen System kein ähnliches Verhalten des Cu u. Ni ableiten. An einer Anzahl konkreter Beispiele beweist Vf. dann die Unzulänglichkeit der Rückstandsanalyse. Ein der chemischen Homogenitätsprüfung nicht standhaltender Rückstand kann eine wohldefinierte Verb. sein, u. ein in jeder Hinsicht vollständig homogener Rückstand braucht durchaus nicht in der betreffenden Legierung als Krystallart vorhanden zu sein. Eine isolierte Krystallart braucht keine chemische Verb. zu sein. Die Rückstandsanalyse kann darum nur als Hilfsmethode in Betracht kommen, während die einzige selbständige Methode zurzeit nur die auf der Lehre vom heterogenen Gleichgewicht begründete thermische Methode ist. (Metallurgie 5. 257—59. 8/5. [1/4.] Göttingen.) LEIMBACH.

**A. Gutbier**, *Über das Atomgewicht des Wismuts*. II. **A. Gutbier** u. **L. Birkenbach**, *Die Synthese des Wismutoxyds*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 11. 831; C. 1906. I. 126.) Die jetzt noch ernstlich in Betracht kommenden Bestst. des Atomgewichts des Wismuts schwanken zwischen 208,0 und 208,9. Zur Unters. wurde einerseits ein Wismutoriginalpräparat von CLASSEN, andererseits ein nach den Angaben von SCHNEIDER und schließlich ein nach den Angaben von CLASSEN hergestelltes Präparat von Wismutmetall benutzt und mit diesem die Synthese des Wismutoxyds durchgeführt. Das Wismut wurde in einem besonderen App. (Abbildung im Original) in verd. HNO<sub>3</sub> (D. 1,05) gel., die Lsg. im Porzellantiegel oder in einer Platinschale eingedampft u. der Rückstand wiederum in einem besonderen App. (Abbildung im Original) bis zur Konstanz verglüht. Diese mit besonderer Sorgfalt ausgeführten Verss. ergaben im Mittel (aus 10 Bestst.) 208,015. Der wahrscheinliche Fehler beträgt  $\pm 0,02$ . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 457—71. 29/4. [18/1.] Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**A. Miolati**, *Zur Kenntnis der komplexen Säuren*. I. 1. **A. Miolati** u. **B. Pizzighelli**, *Über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen*. Durch die Unterss. von RIMBACH u. NEIZERT (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 397; C. 1907. I. 938) ist festgestellt worden, daß in Mischungen von Molybdänsäure mit anderen SS. komplexe Molybdänsäureverb. auftreten, doch ist über die Natur der in Lsg. existierenden Verb. bisher nichts bekannt. Die in dieser Beziehung vorliegenden chemisch-analytischen Unterss. haben wenig Wert. Die Vf. versuchen, diese Frage durch physikalisch-chemische Unterss., insbesondere durch Leitfähigkeitsbestst., zu lösen. Fügt man zu einer Lsg. des Körpers A eine wachsende Menge des Körpers B, welcher mit A reagieren kann, so wird sich irgend eine Eigenschaft der Lsg. (z. B. die Leitfähigkeit) linear ändern, sobald in der Lsg. nur ein einziger Vorgang (z. B. B. einer neuen Molekül-gattung) stattfindet. Hat sich der Vorgang vollzogen, so wird weiteres Hinzufügen von B die betr. Eigenschaft anders beeinflussen als vorher und sich in der graphischen Darst. durch eine Unstetigkeit bemerkbar machen. Finden zwei Vorgänge nacheinander statt, so werden zwei Unstetigkeiten bemerkbar werden. Finden zwei Vorgänge gleichzeitig statt, so wird

sich die Änderung der betr. Eigenschaft nicht linear, sondern nach der Gleichung einer Kurve vollziehen. Die Vf. haben die Mischungen verschiedener SS. u. von einem Salz mit Molybdänsäure untersucht. Die Darst. der Verss. für Phosphorsäure u. Molybdänsäure ergibt linearen Verlauf u. bei 10 Mol.  $\text{MoO}_3$  einen scharfen Knick. Man kann daraus folgern, daß die zweifellos nachgewiesene Phosphordodekamolybdänsäure in wss. verd. Lsg. in Phosphordodekamolybdänsäure u. freie Molybdänsäure zerlegt ist. Für Binatriumphosphat und Molybdänsäure zeigen sich zwei Knickpunkte bei den Punkten  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 5$  u.  $= 1 : 16$ . Arsensäure u. Molybdänsäure ergaben zwei Knickpunkte für  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 5$  u.  $= 1 : 20$ . Bei Methylarsonsäure und Molybdänsäure ist der Verlauf anfangs krummlinig, wird aber bald geradlinig. Unstetigkeiten bei 2,5 Mol.  $\text{MoO}_3$  u. 10 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 1 Mol. Methylarsonsäure ( $\text{CH}_3\cdot\text{AsO}_2\text{H}_2$ ). Bei Kakodylsäure und Molybdänsäure ist der Verlauf annähernd linear. Bei 4 Mol.  $\text{MoO}_3$  scharfer Knick.

### 2. A. Miolati und Pizzighelli, Die Neutralisation der Phosphorwolframsäure.

Für das Problem der Konstitution der komplexen anorganischen SS. ist eine der wichtigsten Fragen die nach der maximalen Wertigkeit der komplexen Anionen. Die gewöhnliche Ansicht über die Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure ist irrig. Diese SS. sind sicher mehr als dreibasisch. MIOLATI hat schon früher (Gaz. chim. ital. **33**. II. 335; C. 1903. II. 789) durch Leitfähigkeitsbest. nachgewiesen, daß die Phosphordodekamolybdänsäure wenigstens sechswertig ist, und daß ihr komplexes Anion bei Abwesenheit von mehr  $\text{NaOH}$  vollständig in neutrales Natriummolybdat und zweibasisches Natriumphosphat zerlegt wird. In vorliegender Arbeit untersuchen die Vf. die Phosphordodekawolframsäure. Die aus Ä. erhaltenen lufttrockenen Krystalle zeigten die Zus.  $\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{WO}_3, 44\text{H}_2\text{O}$ . Benutzt wurde das bei  $110^\circ$  getrocknete Prod. von der Zus.  $\text{H}_2\text{PO}_4, 12\text{WO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ . (Beim Glühen hinterbleibt  $\text{HPO}_3, 12\text{WO}_3$ .) Gegen Phenolphthalein verbraucht die S. 26 Mol.  $\text{NaOH}$ , was der B. von neutralem Wolframat und von zweibasischem Phosphat entspricht. Gegen Methylorange werden 6 Mol.  $\text{NaOH}$  verbraucht. Mit diesen analytischen Resultaten stimmen die Leitfähigkeitsresultate überein: Knickpunkte bei 6 und bei 26 Mol.  $\text{NaOH}$ . Wahrscheinlich findet beim Lösen der S. eine Zers. unter Abspaltung von Wolframsäure nebenher statt.

### 3. A. Miolati, Einige allgemeine Betrachtungen.

Die früher (l. c.) für die Phosphordodekamolybdänsäure gemachte Annahme der Hexabasisität muß nach den Resultaten der vorstehenden Abhandlungen modifiziert werden, da in verd. Lsg. nur Phosphordodekamolybdänsäure vorhanden ist.

Bei der Betrachtung der komplexen anorganischen SS. fällt die Tatsache auf, daß die maximale Zahl von Molybdän- u. Wolframsäureanhydridmolekülen, welche von einer einfachen S. gebunden werden können, stets 12 ist, gleichgültig, ob die S. dreibasisch oder vierbasisch ist. Dies erinnert lebhaft an die Existenz von unzähligen, komplexen Anionen des Typus  $(\text{M}^n\text{X}'_6)^{6-n}$ , welche je nach der Valenz des sogen. Zentralatoms verschiedene Wertigkeit haben. Man kann danach die Konstitution der komplexen SS. nach denselben Prinzipien interpretieren, wie die der komplexen und der Doppelsalze.

Die sauerstoffreicheren Anionen haben nur selten mehr als vier Sauerstoffatome. So hochwertige SS., wie diejenigen sein müssen, welche ein Anion  $(\text{XO}_6)^n$  enthalten, werden eine stark ausgesprochene Tendenz zeigen, nicht alle ihre Wasserstoffatome elektrolytisch abzu dissoziieren. Ein Teil der Wasserstoffatome wird demnach mit dem Anion vereinigt sein, und die gewöhnliche Basisität wird deshalb niedriger sein, als der Anzahl der Wasserstoffe entspricht.

In den Anionen  $(\text{XO}_6)^n$  und  $(\text{XO}_5)^n$  können die Sauerstoffatome durch andere zweiwertige Säureradikale ersetzt werden. Auch die dreiwertigen Phosphationen können sich um ein positives Ion herum koordinieren. Dies führt zu einer neuen

Auffassung der Polysäuren. Danach können diejenigen SS., welche 12 Mole  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{WO}_3$  enthalten, als Derivate von SS. des Typus  $(\text{MO}_3)_n\text{H}_n$  aufgefaßt werden, in welchen sämtliche koordinierte Sauerstoffionen durch die zweiwertigen Anionen  $(\text{Mo}_2\text{O}_7)'$  u.  $(\text{W}_2\text{O}_7)'$  ersetzt sind. Bei den SS. mit weniger als 12 Mol.  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  hat der Ersatz nur teilweise stattgefunden.

Die Anzahl der  $\text{MoO}_3$ -Mole, die eine S. addieren kann, scheint abhängig zu sein von der Anzahl Hydroxyle, die in ihrem Anion vorhanden sind. Jede OH-Gruppe nimmt 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  in Anspruch. Zur Prüfung dieser Folgerung machte Vf. einige Messungen bei der *Bichlorplatinsäure*,  $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]\text{H}_2$ . Danach kann die Bichlorplatinsäure zwei Verbb. mit der Molybdänsäure geben, die eine mit 2, die andere mit 8  $\text{MoO}_3$ .

Ein Beweis für das Vorhandensein von Bimolybdat-, bezw. Biwolframatreten in den komplexen Anionen läßt sich nur indirekt führen. Verss. über die Basizität der genannten komplexen SS. sind im Gange. Außer den komplexen SS., die man, wie erwähnt, auf den Typus  $[\text{XO}_3]_n\text{H}_n$  zurückführen kann, existieren wahrscheinlich noch solche anderer Typen, und außer ähnlichen einfachen (einkernigen) Typen existieren wahrscheinlich noch komplexere. Zum eingehenden Verständnis dieser theoretischen Auseinandersetzungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 417—56. 29/4.)

POSNER.

G. A. Barbieri, *Über die komplexen Molybdate der seltenen Erden*. I. Mitteilung. Vf. isolierten die gut kristallisierten Verbb.  $(\text{NH}_4)_6\text{Ce}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  u.  $(\text{NH}_4)_6\text{La}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , die wirklich komplexe Molybdate und keine Doppelsalze darstellen. Denn I. entstehen diese Verbb., wenn man eine Lsg. von Cero- oder Lanthannitrat in eine konz. Lsg. von Ammoniummolybdat einträgt; die sich zuerst amorph abscheidenden Cero- und Lanthanmolybdate lösen sich im Überschuß des Alkalimolybdats wieder auf. II. Das Ammoniumceromolybdat besitzt im kristallinen Zustand wie in Lsg. eine intensiv rote Färbung, während bekanntlich das Ceroion farblos ist. III. Cero- und Lanthanmolybdat können fast vollständig und in kristallinischer Form aus ihren Lsgg. durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gefällt werden. IV. Durch Behandlung mit K-, Rb- und Cs-Salzen verwandeln sie sich in die entsprechenden Kalium-, Rubidium- und Caesiumcero-, bezw. -lanthanmolybdate, die weniger l. als die  $\text{NH}_4$ -Salze sind. Zur Erklärung der Konstitution der komplexen Molybdate weist Vf. darauf hin, daß schon das gewöhnliche Ammoniummolybdat,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ein komplexes Anion enthält, in dem  $3\text{MoO}_4$  das Einzelion u.  $4\text{MoO}_4$  den Neutralteil bilden. Fügt man z. B. Ceronitrat zur Lsg. des Ammoniummolybdats, so bildet sich zuerst das Ceroheptamolybdat,  $\text{Ce}_2\text{Mo}_7\text{O}_{34}$ , als amorpher, undissoziierter Nd., der bald in Lsg. geht unter B. des noch komplexeren Anions,  $3\text{MoO}_4, 4\text{MoO}_3, \text{Ce}_2\text{Mo}_7\text{O}_{34}$ , dem die rote Farbe der Lsg. zuzuschreiben ist. Dieses Ion, wie das entsprechende farblose der analogen Lanthanverb., zerfällt leicht; das  $\text{NH}_4$ -Salz z. B. in W. zu amorphem, weißem Ceromolybdat u. Ammoniummolybdat; es löst sich dagegen unverändert mit roter Farbe auch in nicht konz. Lsgg. von  $\text{NH}_4$ -Molybdat.

Experimenteller Teil. *Ammoniumceromolybdat*,  $(\text{NH}_4)_6\text{Ce}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . B. Zu 1 l einer  $10\%$ ig. Lsg. von Ammoniumheptamolybdat wird tropfenweise eine Lsg. von 13 g Ceronitrathydrat in 100 ccm W. gefügt; der sich bildende Nd. löst sich rasch unter Rotfärbung; nach 24 stdg. Stehen wird zweckmäßig mit einem Kryställchen der Verb. geimpft. Monokline, rote, glänzende Prismen. Das analog bereite *Ammoniumlanthanmolybdat*,  $(\text{NH}_4)_6\text{La}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , bildet weiße, durchscheinende, etwas gelbliche Krystalle, die bei der Analyse noch einen Gehalt von  $0,4\%$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  aufwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 540—45. 26/4. Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

**E. Defacqz, Über die Wolfram- und Molybdänsilicide.** Bezugnehmend auf die Mitteilungen von HÖNIGSCHMID (Chem.-Ztg. **31**. 595; Monatshefte f. Chemie **28**. 1017; C. **1907**. II. 1966) weist Vf. darauf hin, daß er die von HÖNIGSCHMID dargestellten Wolfram- u. Molybdänsilicide bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 848. 1424; C. **1907**. II. 24. 783) beschrieben habe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 577—78. 20/5.) DÜSTERBEHN.

**Julius Gewecke, Über die Phosphide des Titans und Zirkons.** Über Phosphorverb. des Zirkons existieren gar keine, über die des Titans nur sehr alte, der Nachprüfung bedürftige Veröffentlichungen. Vf. versuchte zunächst, eine schon von ROSE beschriebene und von WÖHLER als Phosphortitan beschriebene Verb. darzustellen, indem er in einem geeigneten App. (siehe Zeichnung im Original) Phosphorwasserstoff mit Titanchlorid wiederholt durch ein rotglühendes Porzellanrohr leitet. Bei dem Zusammentreffen des Phosphorwasserstoffs mit dem k. Titanchlorid bilden sich große, gelbe Krystalle, die beim Erhitzen Phosphorwasserstoff und HCl abgeben u. in Titanphosphid übergehen, das sich in dem glühenden Rohr absetzt. In analoger Weise, aber besser in einem schwer schmelzbaren Glasrohr, wird Zirkonphosphid dargestellt.

**Titanphosphid, TiP.** Metallisch aussehende, dunkle, harte, spröde M. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Rauchentwicklung, beim Schmelzen mit Salpeter mit intensivem Glanz. D.<sup>25</sup> 3,95. Leitet den elektrischen Strom. Unl. in verd. u. konz. SS. u. Alkalien. Wird von sd. Königswasser u. von rauchender HNO<sub>3</sub> im Rohr bei 250—300° nur wenig angegriffen. Verbrennt beim Erwärmen in Chlor unter Feuererscheinung zu TiCl<sub>4</sub> und PCl<sub>5</sub>, welche als Doppelverb. TiCl<sub>4</sub>, PCl<sub>5</sub> ein gelbes Sublimat bilden. **Zirkonphosphid, ZrP<sub>2</sub>,** hat fast die gleichen Eigenschaften. Es bildet eine grauglänzende, harte, spröde M. D.<sup>25</sup> 4,77. Zur Analyse wurde das Titanphosphid im Chlorstrom, das Zirkonphosphid durch Schmelzen mit Soda und Salpeter aufgeschlossen. Durch Umsetzung von Zirkontetrachlorid mit Phosphorkalium konnte bisher noch kein einheitliches Phosphid erhalten werden. Aus Siliciumtetrachlorid konnte mit Phosphorwasserstoff kein Phosphid erhalten werden, während Thoriumtetrachlorid bei hoher Temperatur mit Phosphorwasserstoff zu reagieren scheint. (LIEBIGS Ann. **361**. 79—88. 22/5. [1/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

**E. Pannain, Über einige Silberlegierungen.** Vorläufige Mitteilung. Vf. beschäftigt sich seit einiger Zeit mit Vers., in den üblichen Silbermünzen das Cu durch andere Metalle, bezw. Legierungen zu ersetzen. Beim Schmelzen von Ag mit Ni, Co und Fe erhielt Vf. analoge Resultate, wie BERZELIUS (FRÉMY, Encyclopédie de Chimie) und neuerdings PETRENKO (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 212; C. **1907**. I. 1311), doch entsprachen die Legierungen von Ag mit Ni u. Mn nicht den Erwartungen. Während sich Ag nur schwer mit Co, Ni und Mn legiert, wird die B. dieser Legierungen durch die Ggw. eines dritten Metalls erleichtert. Ag + Ni + Cu, Ag + Co + Cu, sowie Ag + Mn + Cu, zusammen geschm., geben Legierungen, die die 3 Metalle in verschiedenen Verhältnismengen enthalten; die an Ag reichen sind weiß, kompakt, geschmeidig, gut polierbar und härter als die von Ag + Cu. Die Legierungen von Ag + Ni + Cu, sowie Ag + Co + Cu besitzen magnetische Eigenschaften, die sie auch behalten, wenn man das Ni ganz oder zum Teil durch Co ersetzt, oder auch statt des Cu irgendein anderes unedles Metall anwendet. Man bereitet die Legierungen durch direktes Schmelzen der Metalle, zweckmäßig schm. man jedoch oder glüht stark zuvor das Ni oder Co u. fügt dann die anderen unedlen Metalle und zuletzt das Ag hinzu. Am besten geht man von einer Legierung von Ni oder Co aus u. fügt zu dieser fl. Legierung das besonders geschm. Ag, bezw. seine Legierung. Bei der Bereitung der Legierungen

muß man eine genügend hohe Temperatur anwenden, da sonst die M. in 2 Teile schm., in einen an Ag reichen, arm an Ni und Cu, und einen nur etwa 30% Ag enthaltenden. Vf. hat sich derartige Legierungen durch Patente schützen lassen, da sie den üblichen Münzen gegenüber infolge ihrer schwereren Darstellbarkeit, die Verfälschungen schwieriger macht, infolge ihrer größeren Härte u. dadurch besseren Haltbarkeit, sowie infolge ihrer magnetischen Eigenschaften u. dadurch leichteren Erkennbarkeit verschiedene Vorteile bieten. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 349—51. 25/4. 1908. [Juli 1907.] Rom.)  
ROTH-Cöthen.

## Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die relative Flüchtigkeit gewisser Gruppen gemischter Kohlenstoffverbindungen*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 97—109. 15/5. — C. 1908. I. 513.)  
HENLE.

Louis Henry, *Beobachtungen über die relative Flüchtigkeit verschiedener Essigsäureestergruppen*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 79—96. 15/5. — C. 1907. II. 1604.)  
HENLE.

V. Anger, *Über die gemischten Trihalogenderivate des Methans*. Mischt man 700 g  $\text{HgCl}_2$  mit 1100 g Jodoform, destilliert das Gemisch unter 100 mm und fraktioniert das Destillat unter 30 mm Druck, so erhält man neben 235 g *Jodchloroform*,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Kp}_{80}$  40°,  $\text{Kp}_{760}$  131°,  $\text{D}^\circ$  2,41, 323 g *Chlorjodoform*,  $\text{CHCl}_2$ , farblose Fl.,  $\text{Kp}_{80}$  88°,  $\text{Kp}_{760}$  gegen 200° unter Zers.,  $\text{F}.$  — 4°,  $\text{D}^\circ$  3,17, färbt sich an der Luft und am Licht rasch violett und nimmt an feuchter Luft schnell einen Phosgengeruch an. — Unterwirft man 800 g eines Gemisches aus gleichen Teilen  $\text{HgBr}_2$  u. Jodoform der Dest. unter 150 mm Druck u. fraktioniert das Destillat, so erhält man 300 g einer Fl. vom  $\text{Kp}_{25}$  80—100° und 85 g eines Prod. vom  $\text{Kp}_{25}$  100—120° und  $\text{F}.$  58—65°. Aus der ersten Fraktion läßt sich das *Jodbromoform*,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , leicht isolieren. Große, weiße Tafeln aus PAe.  $\text{F}.$  22,5°,  $\text{Kp}_{50}$  101 bis 104°,  $\text{Kp}_{45}$  91°, wl. in k. PAe., in festem Zustande ziemlich lichtbeständig, in gel. Zustande dagegen sehr unbeständig, wird durch Brom selbst bei 0° in Bromoform verwandelt. — Das *Bromjodoform*,  $\text{CHBr}_2$ , ließ sich aus der Fraktion vom  $\text{Kp}_{25}$  100—120° in reiner Form nicht isolieren, dagegen gelang die Darst. desselben leicht durch Einw. von 40 g Brom in der Kälte auf 135 g Jodoform, gel. in  $\text{CCl}_4$  und Fraktionieren des Reaktionsprod. aus PAe. Hexagonale, gelbe Krystalle von süßlichem und jodoformartigem Geruch,  $\text{F}.$  60°,  $\text{Kp}_{25}$  110°, in festem Zustande sehr lichtbeständig, in gel. Zustande dagegen äußerst zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1037—39. [18/5.\*])  
DÜSTERBEHN.

Latham Clarke, *Diäthylisopropylmethan*. Als Forts. seiner Unterss. über die *Octane* (vgl. Amer. Chem. Journ. **39**. 87; C. 1908. I. 808) beschreibt Vf. in der vorliegenden Abhandlung die Synthese von *Diäthylisopropylmethan*,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)$ , nach zwei verschiedenen Methoden. Bei der ersten Methode wird aus Diäthylacetessigester durch Verseifen *3-Äthyl-2-pentanon* (*Diäthylaceton*),  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , dargestellt. Aus diesem wird mittels der GRIGNARDSchen Rk. ein *Carbinol* von der Struktur  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  erhalten, das in das entsprechende Jodid übergeführt und dann zu dem gewünschten Octan reduziert wird. Bei der zweiten Methode wird *Äthylisopropylacetessigester* zum *3-Isopropyl-2-pentanon* (*Äthylisopropylaceton*),  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , verseift, das Keton zum Carbinol reduziert, das Carbinol in das Jodid und dieses durch Reduktion in das Octan übergeführt. Beide Methoden geben identische Prodd., doch ist bei der ersteren die

Ausbeute besser, weil die Rkk. glatter verlaufen. Bei der zweiten Methode verläuft die Verseifung des Äthylisopropylacetessigesters durch KOH äußerst langsam. Nach einwöchentlicher Einw. beträgt die Ausbeute an *3-Isopropyl-2-pentanon* nur 25 bis 30% der Theorie. Die große Beständigkeit gegen Alkali ist auf eine sterische Hinderung zurückzuführen, die dadurch veranlaßt wird, daß sich an einem C-Atom die große Isopropyl- und eine Äthylgruppe befinden. Das entsprechende Diäthyl-derivat des Acetessigesters wird unter gleichen Bedingungen bei 8-stdg. Kochen fast vollkommen zerlegt.

**Experimentelles. 1. Methode. 3-Äthyl-2-pentanon, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O.** B. Diäthylacetessigesters (vgl. CONRAD und LIMPACH, LIEBIGS Ann. 192. 153) kocht man 8 Stdn. lang mit 10%ig. KOH, destilliert das Keton mit Wasserdampf über, trocknet mit CaCl<sub>2</sub> und fraktioniert mehrmals sorgfältig unter Anwendung einer HEMPELschen Säule. Kp.<sub>760</sub> scharf 138°. Zur Überführung des Ketons in *3-Äthyl-2-methyl-2-pentanol*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, löst man 24 g Mg in einem Gemisch aus 160 g CH<sub>2</sub>J und 100 g trocknen Ä. und fügt langsam ein Gemisch von 100 g des Heptanons mit dem gleichen Volumen Ä. hinzu. Nach dem Stehen über Nacht zers. man mit Eiswasser u. neutralisiert mit HCl. Den nach dem Verdunsten des Ä. verbleibenden Rückstand trocknet man über 50%ig. KOH u. fraktioniert. Stark aromatisch riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 156°, mischbar mit A., Ä., Bzl., Lg., Chlf. *3-Äthyl-2-methyl-2-jodpentan*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CJCH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, erhält man, wenn man 26 g des Carbinols mit 2,6 g rotem P und 26 g J nach 1-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur 10 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das entstandene Jodid wird vom unveränderten P abgossen und mit W. gewaschen, aber nicht destilliert. Um es zum *Diäthylisopropylmethan*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>, zu reduzieren, bringt man es in einen mit granuliertem Zn halb gefüllten 500 ccm-Kolben, fügt in kleinen Mengen 40%ig. HCl hinzu und erwärmt 2 Stdn. lang auf ca. 70°. Das entstandene Octan wird über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und zweimal destilliert. Die bei 110–120° übergelenden Anteile werden 1 Woche lang mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, dann mehrere Tage lang über Na stehen gelassen und destilliert. Praktisch geruchlose Fl., Kp.<sub>760</sub> 114°, D.<sup>15</sup> 0,7084, Brechungsindex [n]<sub>D</sub> bei 25° 1,3996.

**2. Methode. Äthylisopropylacetessigsäureäthylester, CH<sub>3</sub>COC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.** B. Nach CONRAD (l. c.) dargestellten Äthylacetessigesters versetzt man in alkoh. Lsg. mit 1 Atom Na, kocht nach Zusatz der berechneten Menge Isopropyljodid bis zu neutraler Rk. und isoliert den Ester in üblicher Weise. Durch Fraktionierung kann er nur schwer rein erhalten werden. Dies gelingt, wenn man das Rohprod. 4 Stdn. lang mit 10%ig. KOH kocht. Es werden dann alle anderen Acetessigesterderivate, aber nur eine kleine Menge des Hauptprod. unter B. von Ketonen verseift. Nach dem Trocknen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> treibt man die niedrig sd. Ketone ab und fraktioniert den Rückstand. Farblose, stark aber angenehm nach Fichtenholz riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 224°, mischbar mit Ä., A., Bzl., Eg., Chlf. *3-Isopropylpentanon-2*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O = CH<sub>3</sub>COCH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (siehe oben), farblose, stark campherartig riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 154°, mischbar mit A., Ä., Bzl., Eg., Chlf. Durch Reduktion mit Na u. W. bei Ggw. von Ä. erhält man aus dem Keton *3-Isopropylpentanol-2*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O = CH<sub>3</sub>CHOHCH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, in einer Ausbeute von ca. 90%. Farblose, nach saurem Brot riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 172°, mischbar mit Ä., A., Bzl., Chlf. Durch Jod u. roten P wird es in *3-Isopropyl-2-jodpentan*, CH<sub>3</sub>CHJCH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], übergeführt, das genau in der gleichen Weise, wie das nach der ersten Methode erhaltene Octyljodid zum Octan reduziert wird. (Amer. Chem. Journ. 39. 572–79. Mai 1908. [2/5. 1907.] Cambridge. Mass.) ALEXANDER.

Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme organischer Fluorverbindungen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 119–27. 15/5. — C. 1908. I. 1046.) HENLE.

Fréd. Swarts, *Über die Chlorierung des Difluoräthylalkohols.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 128—44. 15/5. — C. 1907. II. 581.) HENLE.

Stefan Minovici, *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins.* Während ZWENGER (LIEBIGS Ann. 66. 5; 69. 347), sowie MAUTHNER u. SUIDA (Monatshefte f. Chemie 17. 29) beim Erwärmen von Cholesterin mit  $H_2SO_4$  (1 Vol. S.,  $\frac{1}{2}$  Vol. W.) auf 60—70° Cholesterilene, u. letztere Autoren bei der Einw. von HCl Additionsprodd. erhielten, führte der Vf. diesen Alkohol unter veränderten Versuchsbedingungen mittels der genannten Reagenzien in *Cholesteryläther* über. — Fügt man zu einer sd. alkoh. Lsg. von Cholesterin konz. HCl, so erhält man einen *Cholesterinäther*,  $(C_{27}H_{45})_2O$  oder  $(C_{27}H_{43})_2O$ , der verschieden von dem von MAUTHNER und SUIDA beschriebenen, isomeren Äther ist. Er krystallisiert aus 80%ig. A. in schwach gelblichen Nadeln vom F. 74,5°; ll. in h. A., sl. in Ä., Bzl. u. Chlf., addiert Brom. — Erwärmt man das Cholesterin mit einem Gemisch von gleichen Volumen  $H_2SO_4$  zunächst auf dem Wasserbade und dann kurze Zeit über freier Flamme, so können aus dem Reaktionsgemisch drei Prodd. isoliert werden. Kocht man nämlich das Gemisch der Reaktionsprodd. zunächst mit A. aus und löst den hierin unl. Anteil in Chlf., so wird durch A. aus der Chlf.-Lsg. ein *Cholesteryläther*,  $(C_{27}H_{45})_2O$ , bezw.  $(C_{27}H_{43})_2O$ , gefällt, der dem von MAUTHNER und SUIDA beschriebenen Ä. sicher ähnlich ist, aber trotzdem von dem Vf. für nicht identisch mit diesem gehalten wird. Er scheidet sich aus Chlf. durch A. in verfilzten Krystallen aus, erweicht bei ca. 195° u. schm. vollständig bei 201°; fast unl. in A., l. in w. Ä., sl. in Chlf. u. Bzl. — Mit Brom in Chlf. gibt der Äther ein *Tetrabromid*,  $(C_{27}H_{41}Br)_2O$ , bezw.  $(C_{27}H_{43}Br)_2O$ ; Nadeln aus Bzl. + A., F. 174,5° unter Gasentw. — Aus dem in A. l. Anteil der Reaktionsprodd. läßt sich der in A. wl. Cholesteryläther vom F. 74,5°, der oben beschrieben worden ist, und eine in A. leichter l. Verb. isolieren, die in Krystallflittern vom F. 135—136° erhalten wird und beim Umkrystallisieren Cholesterin zurückzubilden scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1561—65. 23/5. [27/4.] Bukarest. Lab. f. analyt. Ch. d. Univ.) SCHMIDT.

Lespleau und Pariselle, *Über den Propargylcarbinol.* Behandelt man den Äther  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2$  (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1161; C. 1907. II. 385) bei 100°, zuerst unter gewöhnlichem Druck, später im Rohr, mit HBr-Gas, so gelangt man zum *Tribrombutan-1,2,4*,  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , farblose Fl., Kp.<sub>18</sub> 112—113°. Dieses Tribrombutan geht bei der Einw. von erbsengroßen Stücken KOH (20%) in der Siedehitze in *Dibrom-2,4-buten*,  $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , Fl., Kp.<sub>14</sub> 57—60°, über. Bei zu weit gehender Einw. des KOH entstehen als Nebenprodd. ein fl. u. ein gasförmiges Acetylderivat. Erhitzen des Dibrombutens mit Kaliumacetat führt zum *Acetin* des Brom-2-buten-1-ol-4, Kp.<sub>15</sub> 75—78°, und Verseifen des letzteren zu *Brom-2-buten-1-ol-4*,  $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ , Fl., Kp.<sub>11</sub> 69—72°, Kp.<sub>780</sub> gegen 175°, anscheinend unter Zers. Durch Einw. von 50%ig. Kalilauge auf das Brombutenol erhält man endlich das *Butinol*,  $CH_2 : C \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ , Fl., Kp.<sub>780</sub> 133—136°; *Phenylurethan*, F. 66—67°. Durch Fällen des Butinols mittels ammoniakal. Kupferchlorürlsg., Eintragen des Nd. in eine Jodjodkaliumlg. u. Erhitzen der M. auf 100° wird das Butinol in das *Trijodbutenol*,  $CJ_2 : CJ \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ , lichtempfindliche Krystalle aus Bzl., F. 112—113°, fast unl. in k. W., *Acetin*, F. 51—52°, verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1035—37. [18/5\*.]

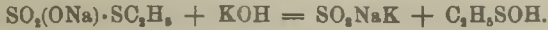
DÜSTERBEHN.

W. Spring, *Über die Farbe des Äthylenglykols und des Glycerins.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 110—18. 15/5. — C. 1908. I. 1041.) HENLE.

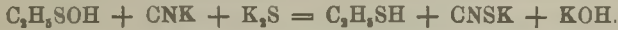
A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Laugen auf Äthylmatriumthiosulfat.*



(II. Mitteilung; I. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2018; C. 1907. II. 583). Äthyl-  
natriumthiosulfat gibt nach BUNTE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 646) bei der Ver-  
seifung mit verd. SS.  $\text{NaHSO}_4$  u. Mercaptan. Unter dem Einflusse von Alkalien  
(alkoh. KOH) wird es in anderer Weise verseift, es entsteht Sulfit, aber kein Sulfat  
oder Thiosulfat, u. eine alkoh. Fl., in welcher der Vf. nach ihren Bkk., besonders  
nach der sehr lockeren Bindung des O, ein *Thioäthylhydroperoxyd*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOH}$ , an-  
nimmt.



Die alkoh. Lsg. gibt z. B. mit Arsenit u. NaOH Mercaptan und schwankende  
Mengen von Arsenat nach:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOH} + \text{AsO}_2\text{Na}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{AsO}_4\text{Na}_2$ , mit  
KCN u.  $\text{Na}_2\text{S}$  Rhodanwasserstoff nach:



Eine Lsg. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOH}$  erhält man auch, wenn man eine k. gesättigte wss.  
Lsg. von Äthylnatriumthiosulfat mit 50%ig. NaOH im Überschuß versetzt und  
einige Zeit bei 40° digeriert; der größte Teil des Sulfits scheidet sich aus, und auf  
der wss. Lsg. schwimmt ein Öl, das die obigen Bkk. gibt. — Aus *Äthylnatrium-*  
*thiosulfat* u. *Kaliumsulfid* in alkoh. Lsg. entsteht Sulfit u. eine alkoh., citronengelbe  
Lsg., in welcher der Vf. ein *Thioäthylhydroperoxyd*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SSH}$ , annimmt, entstanden  
nach:  $\text{SO}_2(\text{ONa})(\text{SC}_2\text{H}_5) + \text{KSH} = \text{SO}_2\text{NaK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SSH}$ . Dieses enthält 1 Atom  
S locker gebunden u. lagert es leicht an Arsenit an nach:



und an Cyankalium nach:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SSH} + \text{CNK} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{CNSK}$ . (Ber. Dtsch.  
Chem. Ges. 41. 1650—55. 23/5. [9/5.])

BLOCH.

Adolf Riedel, *Über Kondensationen von Aldol und Crotonaldehyd mit Malon-*  
*säure*. Um bei der Darst. von Sorbinsäure die Anwendung des schwer darstell-  
baren Crotonaldehyds zu umgehen, wendet Vf. als Ausgangsmaterial Aldol an.  
Kocht man Aldol, Malonsäure u. Pyridin, so entsteht ein Gemisch von *Sorbinsäure*  
und einer öligen S., die leicht in Sorbinsäure übergeht und anscheinend eine *An-*  
*hydrooxydihydrosorbinsäure* ist. Wahrscheinlich entsteht zuerst  $\beta, \delta$ -Dioxybutyl-  
malonsäure,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ , und aus dieser  $\beta$ -Oxydihydro-  
sorbinsäure,  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ . Nimmt man anstatt Pyridin Chi-  
nolin, so entsteht eine harzige S., die sich nicht in Sorbinsäure umwandeln läßt u.  
vielleicht eine Polysorbinsäure darstellt.

Erhitzt man 30 g Aldol, 60 g Malonsäure u. 60 g Pyridin 4—6 Stdn. auf dem  
Wasserbad am Rückflußkühler, so krystallisiert aus dem resultierenden Säuregemisch  
*Sorbinsäure*. Das zurückbleibende Öl, das beim Erhitzen im Vakuum oder mit  
konz. Salzsäure ebenfalls *Sorbinsäure* liefert, ist nach Analysen u. Mol.-Gew.-Best.  
*Anhydrooxydihydrosorbinsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , swl. in W., ll. in Alkalien u. den meisten  
organischen Lösungsmitteln. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Ag}_2$ . Weißer, flockiger Nd., l. in  $\text{NH}_3$ ,  
unl. in W., A., Ä. Bräunt sich am Licht. Verliert bei 105° W. und geht in das  
Salz der *Sorbinsäure* über. Ebenso verhalten sich die beiden folgenden Salze.  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadelchen, l. in W. und A. —  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_{15}\text{Cu}_2$ .  
( $2\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Cu} + \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ ). Blaugrüner, flockiger Nd., unl. in W., A. und Ä.  
*Säure*  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Anwendung von Chinolin an Stelle des Pyri-  
dins. Dunkelgelbe, zähflüssige M., ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl., unl. in W. —  
( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Ag}_2$ )<sub>x</sub>. Weißes Pulver, bräunt sich am Licht, unl. in W., A., Ä. —  
( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cu}$ )<sub>x</sub>. Grünes Pulver, unl. in W., A., Ä., zers. sich bei 120°.

Gemeinsam mit Oskar Doebner hat Vf. bei der Einw. von Crotonaldehyd (35 g)  
auf Malonsäure (50 g) bei Zimmertemperatur bei Ggw. von Pyridin (120 g) als

Zwischenprod. die *Crotonalmalonsäure*,  $C_7H_8O_4 = CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH=C(COOH)_2$ , erhalten. Weiße, krümlige M. oder gelblichweiße, krystallinische Körner aus Bzl. + PAe., F. ca. 75°, ll. in W. und in den meisten organischen Lösungsmitteln. Geht beim Erhitzen in Sorbinsäure über. (LIEBIGS Ann. 361. 89—95. 22/5. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

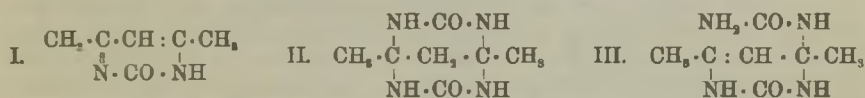
**Adolf Biedel**, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Cinnamensäure (Cinnamalessigsäure) und ihren Methylester*. Da die Cinnamalessigsäure, wie bekannt, kein Säurechlorid liefert, ist auch ihr Amid nicht bekannt. Vf. versucht, diese beiden Verbb. auf Umwegen darzustellen, und untersucht ferner das Verhalten der konjugierten Doppelbindungen gegen die Anlagerung positiver Gruppen, wie Ammoniak, Aminbasen, Hydrazin u. Hydroxylamin. Das Chlorid konnte nicht erhalten werden, dagegen gelang die Darst. des Amids aus dem Ester mit Ammoniak. Die primären aliphatischen Amine reagieren ebenso wie Ammoniak unter B. der substituierten Amide, die primären aromatischen Amine reagieren dagegen gar nicht oder unter völliger Zers. Sekundäre Amine wirken ein, doch sind die Ausbeuten sehr gering. Eine Addition an die Doppelbindungen konnte nie beobachtet werden, weder bei dem Ester, noch bei der freien S.

*Cinnamalessigsäure* 300 g Zimtaldehyd, 300 g Malonsäure und 250 g Pyridin werden 4—6 Stdn. gekocht. Weiße Krystalle aus A., F. 165—166°. — *Methylester*. Krystalle aus Methylalkohol, F. 71°. *Cinnamalacetamid*,  $C_{11}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CONH_2$ . Aus 5 g Methylester und 30 cem 6%ig. absol. alkoh.  $NH_3$ -Lsg. im Rohr bei 150—160° (24 Stdn.). Gelbliche oder weiße Blättchen aus Bzl., F. 185°, unl. in W. und PAe., wl. in Ä. und Bzl., ll. in A. und Chlf., unl. in SS. u. Alkalien. Die Chlf.-Lsg. entfärbt Brom- u. Permanganatlsg. — *Cinnamalacetylacetylacetamid*,  $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5CH : CH : CH : CH \cdot CONHCO \cdot CH_3$ . Aus vorstehendem Amid beim Kochen auf Essigsäureanhydrid und Bzl. Weiße Blättchen aus Bzl., F. 177—178°, unl. in W. u. Ä., l. in A., Eg. u. h. Bzl. *Cinnamalacetylacetylmethylamid*,  $C_{13}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO \cdot NHCH_3$ . Aus dem Ester u. Methylamin in A. bei 120—160° im Rohr. Weiße Nadelchen aus Bzl. und A., F. 157°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in A. und h. Bzl. — *Cinnamalacetäthylamid*,  $C_8H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CHCONHC_2H_5$ . Analog dargestellt. Weiße Nadelchen aus Bzl., F. 143—144°, ll. in A. und h. Bzl., zwl. in Ä., unl. in W. — *Cinnamalacetpropylamid*,  $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO \cdot NHC_3H_7$ . Weiße Nadelchen aus Bzl., F. 133°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *Cinnamalacetbutylamid*,  $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO \cdot NHC_4H_9$ . Derbe, weiße Krystalle aus Bzl., F. 119—120°, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *Cinnamalacetdiäthylamid*,  $C_8H_5 \cdot CH : CH : CH : CHCON(C_2H_5)_2$ . Krystallinischer Nd. aus Bzl. + PAe., F. 106°. — *Cinnamalacetpiperidid*,  $C_{16}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CONC_5H_{10}$ . Farblose Blättchen aus Ä., F. ca. 203° unter Zers., l. in A., wl. in Bzl. und Ä.

Salze der Cinnamalessigsäure: *Methylaminsalz*,  $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2CH_3$ . Nadelchen aus Bzl., F. 142—143°, ll. in W., A. und h. Bzl., unl. in Ä. — *Äthylaminsalz*,  $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2C_2H_5$ . Blättchen aus Bzl., F. 117—118°, ll. in W., l. in A. u. h. Bzl., unl. in Ä. — *Propylaminsalz*,  $(C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2C_3H_7)_2$ ? Blättchen, F. 140°, ll. in W., A., unl. in Ä. — *Butylaminsalz*,  $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2C_4H_9$ . Blättchen aus Bzl., F. 107—108°, ll. in W., A. und Bzl., unl. in Ä. — *Anilinsalz*,  $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2C_6H_5$ . Nadeln aus Bzl., F. 184°, l. in A. u. Bzl., wl. in W., unl. in Ä. — *o-Toluidinsalz*,  $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Nadelchen, l. in A., Bzl., wl. in W., unl. in Ä. — *Diäthylaminsalz*,  $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH(C_2H_5)_2$ . Krystallnische M., F. ca. 80°. — *Piperidinsalz*,  $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NC_5H_{11}$ . Säulchen aus Bzl., F. 111°, l. in W., A. u. h. Bzl., unl. in Ä. — *Guanidinsalz*,  $C_{11}H_{10}O_2 \cdot CH_2N_3$ . Gelbliche Blättchen, F. 220°, ll. in W. u. A., unl. in Ä. (LIEBIGS Ann. 361. 96—108. 22/5. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

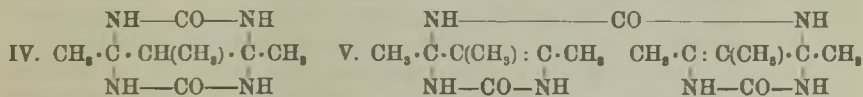
G. Korschun, *Bemerkung zur Darstellung des Methyl- $\alpha$ -chlorpropylketons*. Man bringt 100 g Methylpropylketon in einen im Kältegemisch stehenden Kolben, der mit einem zweiten, mit W. gefüllten Kolben verbunden ist, u. leitet in das Keton so lange einen konstanten Strom von  $\text{CO}_2$  u.  $\text{Cl}$  ein, bis die Gewichtszunahme der beiden Kolben zusammen 81,6 g (berechnet 82,3 g) beträgt.  $Kp_{95}$  63°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 595—96. 20/5. Charkow. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERB.

T. de Haan, *Kondensation der  $\beta$ -Diketone mit Harnstoff*. Versetzt man eine alkoh. Lsg. von Acetylaceton u. Harnstoff mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oder fügt man zu einer wss. Harnstofflsg. die äquimolekulare Menge Acetylaceton, so bildet sich das bereits von EVANS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 46. 352; 48. 489; C. 92. II. 866; 94. I. 72) und COMBES (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 7. 790; C. 93. I. 151) unter dem Namen *Acetylacetonharnstoff* beschriebene 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin (I),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , monokline, farblose oder gelbe Krystalle aus W. oder A., die ihr Krystallwasser bei 90—120° verlieren und dann bei 197° schm.,  $D_{15}^{25}$  1,291,  $a : b : c = 0,6815 : 1 : 1,0142$ ,  $\beta = 78^\circ 51'$ . — K-Salz,  $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , weiße Nadeln. — Ag-Salz,  $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , weißer Nd. — Sulfat,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , rhombische Krystalle aus W., ll. in W. — Nitrat,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2 \cdot \text{HNO}_3$ , farblose oder rote, trikline Krystalle, die bei 245° explodieren,  $a : b : c = 0,9323 : 1 : 0,9951$ ,  $\alpha = 112^\circ 45'$ ,  $\beta = 95^\circ 5'$ ,  $\gamma = 78^\circ 5'$ . — Bei Einw. von Acetylaceton auf Harnstoff in wss. Lsg. entstehen ferner 2,4-Diureinopentan (II) u. 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidinharnstoff (III),



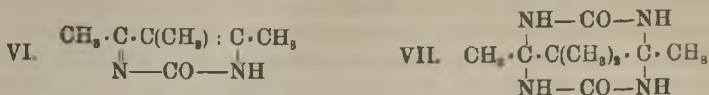
von EVANS *Diurimidoacetylaceton* genannt). Erstgenannte Verb. krystallisiert aus W. in Blättchen von der Zus.  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , ist unl. in A., wl. in W., zers. sich bei 290°, liefert ein gut krystallisierendes Nitrat von der Zus.  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$  und wird durch Kochen mit verd.  $\text{HNO}_3$  in Harnstoff und 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin zers. — 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidinharnstoff,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , viereckige, weiße oder gelbe Krystalle aus A., schm. bei 197—198° unter Gasentw., läßt sich auch durch Mischen von Harnstoff und 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin in alkoh. Lsg. gewinnen u. zerfällt andererseits bei der Behandlung mit konz.  $\text{HNO}_3$  in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin.

Läßt man *Methylacetylaceton* und Harnstoff in wss. Lsg. miteinander reagieren, so bilden sich 2,4-Diureino-3-methylpentan (IV.) u. Bis-4,5,6-trimethyl-2-ketopyrimidinharnstoff (V.). Erstgenannter Körper,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , weiße, monokline



Krystalle aus W., ist unl. in A., bräunt sich bei 310° u. zerfällt beim Kochen mit verd.  $\text{HNO}_3$  unter B. von 4,5,6-Trimethyl-2-ketopyrimidin (s. unten). — Bis-4,5,6-trimethyl-2-ketopyrimidinharnstoff,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert aus W. in weißen Nadeln vom F. 209—210° unter Gasentw., ist l. in A. und verwandelt sich beim Erhitzen im Vakuum auf 230° in 4,5,6-Trimethyl-2-ketopyrimidin (VI.),  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln aus W., F. 243°. — K-Salz,  $\text{K} \cdot \text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , Nadeln. — Nitrat,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2 \cdot \text{HNO}_3$ , gelbe Krystalle aus W. — Sulfat,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , Krystalle, ll. in W. — Durch Kondensation von 2 Mol. 4,5,6-Trimethyl-2-ketopyrimidin mit 1 Mol. Harnstoff in alkoh. Lsg. erhält man wieder Bis-4,5,6-trimethyl-2-ketopyrimidinharnstoff.

Beim Erhitzen von Harnstoff mit *Dimethylacetylaceton* auf 140–160° resultiert *2,4-Diureino-3,3-dimethylpentan* (VII.),  $C_9H_{16}O_2N_4 + 2H_2O$ , weiße Krystalle aus



W., die sich, einige Zeit der Einw. von konz.  $HNO_3$  unterworfen, zers. unter Gasentw. und B. einer Verb.  $C_6H_8O_2N_2$ : weiße Blättchen aus W., F. 266°. Vielleicht ist diese Verb. als *4,6-Dimethyl-5,5-dioxy-2-ketopyrimidin* (VIII.) anzusprechen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 162–91. 15/5. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

O. v. Sobbe, *Darstellung und Eigenschaften des Palmitinsäurebornylesters*. Der Ester läßt sich nur aus absolut reinem Borneol rein gewinnen, am bequemsten aus 20 g Palmitinsäurechlorid, 11,23 g Borneol und 1,67 g Natrium (in Staubform) in äth. Lsg. durch 2–3-stdg. Sieden. Weiße Schuppehen, die sich fettig anfassen. F. 67–68°, ll. in k. Bzl. u. h. Ä., A., Chlf., Eg., unl. in W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 510–12. 29/4. [März.] Kiel.)

POSNEE.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis des Hämatins*. 1. Über die Reduktion des Methyläthyl- und Methylpropylmaleinsäureanhydrids. Frühere Unterss. des Vf. ergaben, daß bei der Reduktion von Methyläthylmaleinsäureanhydrid mittels Zinkstaub u. Essigsäure nur die fumaroide Form der Methyläthylbernsteinsäure isoliert werden konnte; die malenoide Form muß sich nur in sehr geringer Menge gebildet haben. Neuerliche Prüfung der Verhältnisse bestätigte dies aufs neue: die lange Dauer des Reduktionsprozesses (bei 5 g Anhydrid 2–3 Tage) im Verein mit der erhöhten (Wasserbad-) Temperatur mögen die Umwandlung der malenoiden in die fumaroide begünstigt haben. Bei der Reduktion der *Hämatinsäure* sind folgende Beobachtungen zu verzeichnen: 1. in alkal. Lsg. tritt praktisch keine Reduktion ein, 2. das Anhydrid  $C_8H_8O_5$  liefert in saurer Lsg. bei niederer Temperatur die beiden stereoisomeren Formen, die malenoide aber in etwas größerer Menge, 3. das Imid  $C_8H_8O_4N$  unter gleichen Bedingungen vorwiegend die letztere Form. — Die B. der fumaroiden Form wird erst ermöglicht durch Verdrängen einer der Carboxylgruppen durch ein hinzutretendes H-Atom.

Experimenteller Teil (nach Verss. von K. Fuchs). Das *Ba-Salz Methyläthylmaleinsäure*,  $C_7H_8O_4Ba + H_2O$ , ist im k. W. 1:316, im h. W. 1:527 l. — Bei der Reduktion des Methyläthylmaleinsäureanhydrids werden 5 g davon mit 500 ccm W. angerührt, 10 ccm konz.  $H_2SO_4$  zugefügt, allmählich 20 g Zinkstaub unter Erwärmen auf dem Wasserbade zugegeben, nach Nachlassen der H-Entw. erneut  $H_2SO_4$  zugefügt. Die Reaktion ist am 2. Tage beendet. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich 1 g der fumaroiden Form der Methyläthylbernsteinsäure (F. 180°) aus. Aus der Mutterlauge konnte mittels Extraktion mit Ä. u. über die Kalksalze 0,3 g der rohen malenoiden und 3,2 g der rohen fumaroiden S. gewonnen werden. — F. der malenoiden Methylpropylbernsteinsäure 92–93°.

2. Über das Xeronsäureimid und einige Imide hydrierter Phthalsäuren. Die vom Vf. dargestellten Imide der Diäthylmaleinsäure und der tetrahydrierten Phthalsäuren stimmen in ihren Eigenschaften mit dem Imid aus dem Hämopyrrol nicht überein.

Experimenteller Teil (nach Verss. von K. Fuchs). Zur Überführung des Diäthylmaleinsäureanhydrids in das Imid wurden 2-mal je 1 g Anhydrid mit 15 ccm

alkoh.  $\text{NH}_3$  3 Stdn. im Rohr auf  $150^\circ$  erhitzt. Ausbeute: 1,9 g des rohen, 0,6 g des gereinigten Prod. Farbloses, dickfl. Öl ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ ). Kp.  $138-140^\circ$ . — Die Darst. der Anhydride tetrahydrierter Phthalsäuren geschah in Anlehnung an die von BAEYER (LIEBIGS Ann. 258. 149) gegebenen Vorschriften. Das aus 50 g roher  $\Delta_1$ -S. erhaltene rohe  $\Delta_1$ -Tetrahydrophthalsäureanhydrid (25 g) wurde in das Bariumsalz (30 g) übergeführt u. daraus die Säure (15 g strahlige, schwach gelbe Krystallmasse) und das Anhydrid (aus Ä., F.  $73-74^\circ$ ) dargestellt. Das in Blättchen seiner wes. Lsg. ausfallende Bariumsalz,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , löst sich 1:277 in k., 1:478 in h. W. — Die Anlagerung von  $\text{NH}_3$  an das  $\Delta_1$ -Tetrahydrophthalsäureanhydrid wurde in absol., alkoh. u. äth. Lsg. vorgenommen, wobei 2 Mol.  $\text{NH}_3$  aufgenommen werden. Die Darst. des Imids der  $\Delta_1$ -Tetrahydrophthalsäure erfolgte einmal durch Dest. des  $\text{NH}_3$ -Anlagerungsprod.,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ . Bei  $150^\circ$  begann dabei eine (erwaute) Abspaltung von  $\text{NH}_3$  aus der geschmolzenen M., und bei  $318-320^\circ$  destillierte ein gelbliches Prod. über. Reinigung der äth. Lsg. mit 0,3%ig. Sodalg. und 40%ig.  $\text{HCl}$ . — Gewonnen 1,6 g Imid in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom F.  $169-170^\circ$ . Andere Darst. durch Erhitzen des Anhydrids (1,5 g) mit (20 ccm) bei  $0^\circ$  gesättigter alkoh.  $\text{NH}_3$ -Lsg. im Rohr während 3 Stdn. bei  $160^\circ$ . — Das Imid ist unl. in k., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. — Aus A. u. Ä. Säulen, aus Xylol Tafeln, aus Ligroin Blättchen, von aromatischem, entfernt an Jodoform erinnerndem Geruch; ist sublimierbar. Zus.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Mol.-Gew. 151. — Zur Verseifung wurden 0,5 g Imid mit 50 ccm Barytwasser 6 Stdn. gekocht. Zurückgewonnen 0,3 g Anhydrid. — Das  $\Delta_1$ -Tetrahydrophthalsäureamid,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , bildet sich aus dem  $\text{NH}_3$ -Anlagerungsprod. an das Anhydrid durch Aufnahme desselben in h. W. oder Auflösen in  $\text{HCl}$ , ferner aus dem Imid durch Aufnahme in h., 0,2%ig.  $\text{NH}_3$ -Lsg. und Eindampfen auf dem Wasserbade. In bereits k. W., wie im h. A. (daraus Nadeln) ll., in Ä. swl. — Bei  $120^\circ$  Erweichen, völlig schm. bei  $170^\circ$  (infolge Überganges in das Imid). — Darst. des Anhydrids der  $\Delta_2$ -Tetrahydrophthalsäure (F.  $78-79^\circ$ ) erfolgte nach Vorschrift BAEYERS. Daraus (4,5 g) das Imid durch ca. 6-stdg. Erhitzen mit alkoh.  $\text{NH}_3$  im Rohr bei  $160^\circ$  (roh ca. 3 g, rein 0,6 g). Farb- und geruchlos, ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., fast unl. in k. W. F.  $172-173^\circ$ . — Darst. des Anhydrids der trans- $\Delta_4$ -Tetrahydrophthalsäure (F.  $140^\circ$ ) durch 2-tägiges Kochen der  $\Delta_4$ -Säure mit Acetylchlorid gewonnen, wurde, wie das der  $\Delta_2$ -Säure, in das Imid übergeführt. (Aus 2 g 1,1 g reines Imid.) Lange Tafeln. F.  $232-233^\circ$ . — Das aus dem Anhydrid der  $\Delta_4$ -cis-Tetrahydrophthalsäure (durch Kochen von 4 g der  $\Delta_4$ -Säure mit Essigsäureanhydrid bereitet) gewonnene Imid wurde nicht krystallisiert erhalten.

3. Über das Hämopyrrol. Mehrere Beobachtungen (cf. Original) des Vf. sprechen dafür, daß im Hämopyrrol ein Gemisch vorliegt. Namentlich spricht hierfür, daß aus dem Destillat nach der Oxydation des Hämopyrrols nach Entfernung des Rohimids aus der sauer gemachten Lsg. Hämaminsäure zu gewinnen war. Wurde das abgeblasene Hämopyrrol zunächst in verd. Säure aufgefangen und mit Ä. extrahiert, dann die Lsg. alkal. gemacht und wieder ausgeäthert, so konnte ein „saurer Hämopyrrol“ von einem „basischen Hämopyrrol“ mit ganz ähnlichen Eigenschaften getrennt werden. Möglicherweise unterscheiden sich die beiden Hämopyrrole durch den H-Gehalt, indem im „saurer“ ein Pyrrol, im alkal. ein „Pyrrolin“ vorliegt. Beide Hämopyrrole, deren vollständige Trennung nicht möglich ist, liefern bei der Oxydation dasselbe Imid, das Imid der Methyläthylmaleinsäure. Vf. zeigt ferner, daß das saure u. basische Hämopyrrol sofort bei der Reduktion des Hämins entstanden sein müssen und sich nicht erst während der Dest. oder durch Einw. der vorgelegten Säure oder Base das eine aus dem anderen gebildet haben kann. — Nachdem festgestellt ist, daß beide Hämopyrrole bei der Oxydation Methyläthylmaleinimid liefern, ist es sicher bewiesen, daß im Hämopyrrol entweder ein

$\beta, \beta'$ -Methyläthylpyrrol, resp. -pyrrolin zu suchen ist, oder ein  $\alpha, \beta$ -Dimethyl- $\beta'$ -äthylpyrrol, resp. -pyrrolin, deren  $\alpha$ -ständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei der Oxydation eliminiert wird. Nur die letztere Annahme würde mit der aus den Derivaten abgeleiteten Formel  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}$  im Einklang stehen. Die Analyse des pikrinsauren Salzes wie des Quecksilberchlorid-Quecksilberdoppelsalzes, wie auch die des basischen Hämopyrrols konnten jedoch keine Entscheidung herbeiführen. — Was die Frage, ob es dieselben Komplexe des Hämins sind, die bei der Oxydation die Hämaminsäure, bei der Reduktion die Hämopyrrole geben, betrifft, so kann dies nicht im bejahenden Sinne beantwortet werden, da weder bei der energischen Reduktion durch  $\text{JH}$  u.  $\text{PH}_4\text{J}$ , noch beim Abblasen des frei gemachten Hämopyrrols eine Abspaltung von  $\text{CO}_2$  eintritt. Auch korrespondieren die Mengen der Hämaminsäure u. der Hämopyrrole, die bisher im besten Falle erhalten wurden, keineswegs. Die Annahme ist berechtigt, daß im Hämatin zweimal oder einmal eine Gruppe enthalten ist, die zwar in Hämaminsäure, aber nicht in Hämopyrrol, u. außerdem ein- oder zweimal eine solche enthalten ist, die sowohl in Hämaminsäure, als auch in Hämopyrrol übergehen kann. Die einfachste Erklärung für ein solches Verhalten wäre dann, daß in den ersteren ein nicht oder sehr schwer reduzierbarer Teil, wohl die Carboxylgruppe, enthalten ist. Aus mehreren Beobachtungen (cf. Original) folgt, daß im Hämatin einmal ein Komplex vorhanden sein muß, der sehr leicht in Hämaminsäure übergeht, und dann ein anderer, schwieriger oxydable, der auch Hämopyrrol liefert. Über die experimentellen Einzelheiten siehe Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 505—56. 21/5. [21/4.] Stuttgart. Chem. Lab. der tierärztl. Hochschule.)

RONA.

Otto Mumm, *Die Kinetik des Diazoessigesters und das Verdünnungsgesetz*. Die Unterss. BREDIGS und seiner Mitarbeiter (BREDIG, Curtiusfestschrift 1907. 1; FRÄNKEL, Ztschr. f. physik. Ch. 60. 202; BREDIG u. RIPLEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4015; C. 1907. II. 2037) über die Kinetik des Diazoessigesters veranlassen Vf. zu theoretischen Betrachtungen und führen ihn zu folgenden zwei Schlüssen: die Konzentration des ungespaltenen Anteiles des starken Elektrolyten Diazoniumchlorid ist direkt proportional der Konzentration des Diazoniumions, und die Konzentration des ungespaltenen Anteiles des starken Elektrolyten Diazoniumchlorid der dritten Wurzel aus der Konzentration der  $\text{Cl}$ -Ionen nahezu proportional. Die beiden Sätze lassen sich zu einer Formel vereinigen, die Ähnlichkeit mit dem von VAN'T HOFF für starke Elektrolyte aufgestellten Verdünnungsgesetz, besonders aber mit Formeln aufweist, welche BANCROFT (Ztschr. f. physik. Ch. 31. 188) erhalten hat, als er den von VAN'T HOFF angenommenen Exponenten für jeden Elektrolyten empirisch bestimmte. Eine Erklärung für das merkwürdige Verhalten des Elektrolyten läßt sich aus der Annahme gewinnen, daß in der Lsg. des Elektrolyten das Gleichgewicht besteht:  $3\text{MA} \rightleftharpoons (\text{MA})_3 \rightleftharpoons 3\text{M}' + \text{A}_3'''$ , daß immer je drei Anionen zu einem Molekülkomplex vereinigt sind.

Die für das Diazoniumchlorid diskutierte Formel ist nicht ohne weiteres auf alle starken Elektrolyte anwendbar; vielmehr ändert sich der Exponent und wird wohl größer, wenn je zwei Ionen zu einem Molekülkomplex vereinigt sind, also das Gleichgewicht besteht:  $2\text{AM} \rightleftharpoons (\text{AM})_2 \rightleftharpoons 2\text{M}'' + \text{A}_2''$ . Die Dissoziation des W. erfolgt vielleicht in ähnlicher Weise, wie das hier diskutiert wurde, umso wahrscheinlicher, als W. in fl. Zustände ziemlich sicher weitgehend polymerisiert ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 589—600. 28/4. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

A. P. N. Franchimont und H. Friedmann, *Die Nitrierung und Acetylierung des Glycinanhydrids und seiner Methylhomologen, des Alaninanhydrids und des  $\alpha$ -Aminoisobuttersäureanhydrids*. (Vgl. DONK, Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 207;

C. 1907. II. 1158.) Unterwirft man *Glycinanhydrid*,  $\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2$ , unter Eiskühlung der Einw. von 6 Tln. konz.  $\text{HNO}_3$  u.  $2\frac{1}{2}$  Tln. Essigsäureanhydrid,

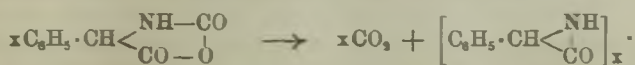
so entsteht *Dinitroglycinanhydrid*,  $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2$ , farblose Blättchen aus h. Essigester, Zersetzungspunkt  $145-146^\circ$ . Durch Behandlung mit 4 Mol. methylalkoh.  $\text{NH}_3$  unter Kühlung wird diese Verb. in Nitraminoacetamid, durch Behandlung mit 4 Mol. wss.  $\text{NaOH}$  in Nitraminoessigsäure übergeführt. — Das durch Erhitzen von  $\alpha$ -Aminopropionsäuremethylester auf  $180^\circ$  zu gewinnende *Alaninanhydrid* liefert bei kurzem Erwärmen mit 5 Tln. konz.  $\text{HNO}_3$  u.  $2\frac{1}{2}$  Tln. Essigsäureanhydrid

*Dinitroalaninanhydrid*,  $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , farblose Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder Essigester, Zersetzungspunkt  $136^\circ$ , l. in Ä., fast unl. in k. W. — Die Acetylierung des Glycinanhydrids mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid ergibt *Diacetylglycinanhydrid*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$ , farblose Nadeln aus h. A., F.  $102^\circ$ , ll. in h. W., A., Ä.; Alaninanhydrid liefert analog *Diacetylanalaninanhydrid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2$ , Nadeln aus sd. absol. A., F.  $132^\circ$ , l. in Ä., ll. in h. W.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von  $\alpha$ -Aminoisobuttersäureanhydrid diene  $\alpha$ -Aminoisobuttersäuremethylester,  $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ , farbl. Fl., Kp.  $45^\circ$ , Kp.  $74.9$ ,  $136^\circ$ , D.  $12$ ,  $0.9787$ . — Chlorhydrat,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$ , Krystalle, Zersetzungspunkt  $183^\circ$ , ll. in W., A., unl. in Ä., PAe. — Durch Behandlung mit alkoh.  $\text{NH}_3$  wird der Ester übergeführt in  $\alpha$ -Aminoisobuttersäureamid,  $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , farblose Krystalle, aus Chloroformlg. durch PAe. fällbar, F.  $127^\circ$ , ll. in W., A., wl. in PAe. — Erhitzt man  $\alpha$ -Aminoisobuttersäuremethylester im Rohr 12 Stdn. auf  $230-240^\circ$ , so entsteht in schlechter Ausbeute  $\alpha$ -Aminoisobuttersäureanhydrid,

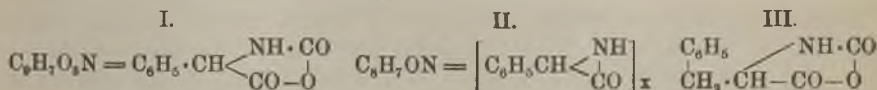
$\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , farblose Krystalle aus sd. Essigsäure, swl. in h. A. Beim Erhitzen mit 12 Tln. konz.  $\text{HNO}_3$  u. 5 Tln. Essigsäureanhydrid liefert diese Verb. *Mononitro- $\alpha$ -aminoisobuttersäureanhydrid*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$ , weiße Prismen aus Ä., F.  $166^\circ$  unter Gasentw., ll. in A., Ä., unl. in k. W.; daneben bildet sich *Dinitro- $\alpha$ -aminoisobuttersäureanhydrid*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4$ , Rhomboeder aus Ä., F.  $108^\circ$ , Zersetzungspunkt ca.  $135-150^\circ$ , l. in A., Ä., unl. in W. Das Dinitroderivat wird ausschließlich erhalten, wenn man für die Nitrierung 20 Tle. konz.  $\text{HNO}_3$  und 7 Tle. Essigsäureanhydrid anwendet. — Verss. zur Acetylierung des  $\alpha$ -Aminoisobuttersäureanhydrids verliefen ergebnislos. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 192—206. 15/5. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Hermann Leuchs und Walter Geiger, *Über die Anhydride von  $\alpha$ -Amino-N-carbonsäuren und die von  $\alpha$ -Aminosäuren*. (Vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 856; LEUCHS, MANASSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3235; C. 1906. I. 1335; 1907. II. 973.) Die Vff. beschreiben N-Carbonsäureanhydride der C-Phenylaminoessigsäure, des Phenylalanins u. des Leucins, die sie aus den leichter reagierenden Carbomethoxyderivaten darstellten. Sie bilden schön krystallisierende Substanzen, die bei ziemlich niedriger Temperatur schm. und besonders in gelöstem Zustand gegen Feuchtigkeit empfindlich sind. Beim Erhitzen und durch Spuren W. oder beim Verkochen mit absol. A. zers. sie sich, wahrscheinlich entsprechend dem Glycin-N-carbonsäureanhydrid, in  $\text{CO}_2$  und in polymere Modifikationen des dreigliedrigen Ringes  $\text{R}\cdot\text{NH}\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\right\rangle$ , z. B.:

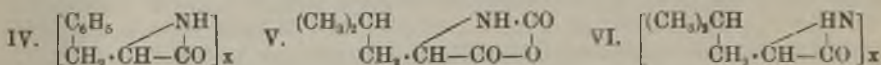


*N-Carbomethoxyl-C-phenylaminoessigsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}\cdot$

$\text{CO}_2\text{H}$ ; aus 10 g Phenylaminoessigsäure, 66,2 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, 7,5 g Chlorkohlensäuremethylester und 3,5 g Soda; kleine, farblose Nadeln (aus h. Bzl.), F. 87—88°; ll. in Ä., Aceton, A., Essigester, Chlf., fast unl. in PAe., zll. in h. W., ll. in h. Bzl.; gibt mit Thionylchlorid bei 60° das Säurechlorid, das im Vakuum bei 75° in *C-Phenylaminoessig-N-carbonsäureanhydrid* (I.) übergeht; schief abgeschnittene Prismen (aus h. Bzl. oder Chlf.), F. 99—100° unter Gasentw. und B. eines festen Körpers, ll. in Ä., Aceton, Essigester, kaum l. in PAe., ll. in k. absol. A., unl. in W. unter Gasentw. und Flockenbildung; gibt, mit absol. A. gekocht, *Phenylaminoessigsäureanhydrid* (II.); weißes Pulver, färbt sich von 220° an, schm. gegen 360° zu einer



zähen, braunen Fl., unl., auch in verd. SS. und Alkalien; gibt beim Stehen mit diesen bei Ggw. von Cu-Salzen allmählich die Biuret-färbung. — *N-Carbomethoxyphenylalanin*; entsteht aus 10 g Phenylalanin, 60,6 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, 6,8 g Chlorkohlensäuremethylester u. 3,2 g wasserfreier Soda; kaum gefärbter Sirup; gibt mit Thionylchlorid bei 40° das Säurechlorid, das im Vakuum bei 60° in *Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$  (III.), übergeht; farblose, vierseitige Tafeln (aus Essigester), F. 127—128° unter Gasentw. und B. eines festen Körpers; unl. in PAe., wl. in Ä., ll. in h. Chlf. und Bzl.; gibt mit absol. A. beim Sieden *Phenylalanin-anhydrid*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}$  (IV.); färbt sich von 240° an braun, F. gegen 350°, unl.; geht bei anhaltendem Kochen mit A. in geringer Menge, anscheinend in kolloidale Lsg., gibt mit NaOH und Cu-Salzen allmählich die Biuretrk. — *N-Carbomethoxy-leucin*; aus 10 g Leucin, 8,7 g Chlorkohlensäuremethylester, 76,5 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH u. 4,1 g trockener Soda, dickes Öl; gibt mit Thionylchlorid bei 40° das Säurechlorid, das bei



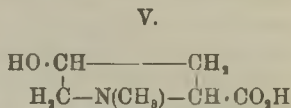
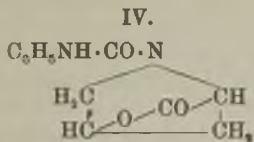
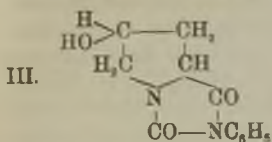
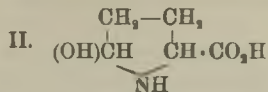
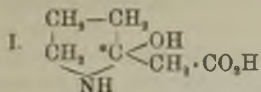
75°  $\text{ClCH}_3$  abspaltet zu *Leucin-N-carbonsäureanhydrid*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  (V.); farblose Prismen mit Endflächen, F. 48—50°, spaltet bei 80°  $\text{CO}_2$  ab; kaum l. in PAe., ll. in Ä., Aceton, Essigester, Chlf., gibt beim Verkochen mit absol. A. *Leucinanhydrid*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$  (VI.); bei beiden Fraktionen, von denen eine in h. A. unl., die zweite in k. A. wl. war, färben sich von 250° an, F. 370°; eine dritte, in A. zll. Fraktion schm. gegen 330°; die in Alkali unl. Anhydride geben bei längerem Stehen damit bei Ggw. von Cu-Salzen die Biuret-färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1721—26. 23/5. [12/5.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.)

BLOCH.

**Hermann Leuchs und Heinrich Felser, Zur Kenntnis der Oxyproline und über die Synthese von Oxyhydrinsäuren.** Im ersten Teil der Arbeit suchten die Vff. die Frage zu entscheiden, ob das natürliche Oxyprolin (Oxyprolidin- $\alpha$ -carbonsäure) die aktive Form eines der beiden synthetischen Oxyproline sei, die LEUCHS aus dem  $\delta$ -Chlor- $\alpha$ -brom- $\gamma$ -valerolacton (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1937; C. 1905. II. 50) und  $\text{NH}_3$  erhalten hat. Zunächst wurde die Konstitution dieser SS., welche als Stereoisomere angesehen worden waren, sichergestellt durch ihre Überführung mit Hilfe von P und HJ in *Pyrrolidincarbonsäure*; auch durch die Darst. von Derivaten, wie sie für derartige SS. charakteristisch sind, von Verbb. mit Phenylisocyanat, von Hydantoinen. — Am einfachsten für den Nachweis einer etwaigen Strukturgleichheit des natürlichen mit einem der synthetischen Oxyproline schien es, das erstere durch Erhitzen in die Racemform zu verwandeln. Doch war selbst durch die Einw. von Baryt bei 200° eine völlige Racemisierung nicht zu erreichen.



Da nach allen Erfahrungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, das mit Carbonyl verbunden ist, leicht racemisch wird, so ist dieses Resultat beweisend für das Vorhandensein zweier asymmetrischer C-Atome im Molekül des natürlichen Oxyprolins. Formel I. wird dadurch ausgeschlossen; auch die Formel II. erscheint



bei der großen Beständigkeit der S. gegen Baryt nicht zutreffend; und es bleiben nur die Formeln eines  $\gamma$ - oder  $\beta$ -Oxyprolins für das natürliche Prod. zur Auswahl. Auch die Spaltungsverss. der inaktiven, synthetischen SS. verliefen negativ, da die mit sauren Derivaten der Aminosäuren als Naphthalinsulfophenylecyanatdiformylverb. hergestellten Alkaloidsalze keine Neigung zur Krystallisation zeigten.

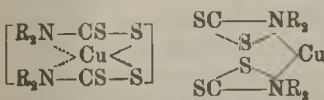
Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von *N*-Methyl- $\gamma$ -oxyprolidin- $\alpha$ -carbonsäuren, die auch angesehen werden können als die Oxyderivate der Hygrinsäure. Ihre B. erfolgt bei der Einw. wss. *Methylamins* auf das  $\delta$ -Chlor- $\alpha$ -bromvalerolacton. In analoger Weise wie die Oxyproline wurden sie in zwei verschiedenen stereoisomeren Formen isoliert, die sich mit Hilfe der Kupfersalze, von denen nur das eine in A. löslich war, trennen ließen. Auch den genetischen Zusammenhang mit den Oxyprolingen konnten die Vff. feststellen; denn die *b*-Säure lieferte bei der Methylierung mit Natronlauge u. Jodmethyl dasjenige *N*-Methyloxyprolin, das eben wegen dieser Beziehung als *b*-Form bezeichnet worden war.

*Phenylisocyanat des (a)- $\gamma$ -Oxyprolins*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ ; aus 1 g Aminosäure, 10 ccm W., 7,6 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und 0,91 g Phenylisocyanat; vierseitige, schiefe Tafeln (aus 31 Tln. h. W.), F. 194—195° (korr.) unter Aufschäumen. — *Phenylisocyanat des (b)- $\gamma$ -Oxyprolins*; sechseitige oder mandelartig abgerundete, zu dichten Aggregaten verwachsene Tafeln (aus h. W.), F. 187° (korr.). Beide Körper geben beim Übergießen mit verd. HCl und Verdampfen der in der Hitze entstandenen Legg. auf dem Wasserbade zur Trockene quantitativ die *Phenylhydantoine des  $\gamma$ -Oxyprolins*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$ , denen die Vff. Formel III. erteilen; weniger wahrscheinlich ist Formel IV. eines Lactons. — *Phenylhydantoin aus (a)- $\gamma$ -Oxyprolin*; Nadeln (aus W.), F. 164—165° (korr.), wl. in k. W., ll. in A., Essigester, Aceton, Chlf., l. in Bzl., swl. in Ä., unl. in PAc. — *Phenylhydantoin aus (b)-Oxyprolin*; längliche, rechtwinklige Tafeln (aus W.), F. 156—158° (korr.). — Zur *Darst. von natürlichem Oxyprolin* wurde Gelatine mit HCl hydrolysiert und die Vorschrift von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2660; C. 1902. II. 598) etwas abgeändert. — Das mit Baryt bei 170° teilweise racemisierte Oxyprolin gab ein *Cu-Salz*,  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{N})_2\text{Cu} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , das aus W. in kleinen, zu Drusen verwachsenen Prismen krystallisierte. — *(b)-N-Methyl- $\gamma$ -oxyprolin*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$  (V.). Aus 70 g  $\delta$ -Chlor- $\alpha$ -bromvalerolacton und 150 g wss. 33%ig. Methylaminlg.; kleine, rundliche Polyeder (aus h. Methylalkohol), F. 226—227° (korr.) unter Zers.; sl. in W., swl. in A., zll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; gibt, trocken erhitzt, intensive Pyrrolrk., die wss. Lsg. reagiert schwach sauer und hat süßlich-faden Geschmack. — *Cu-Salz*,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N})_2\text{Cu}$ ; massive, sechseitige Tafeln von tiefblauer, ins Violette spielender Farbe (aus 32 Tln. h. W.), unl. in A. und Methylalkohol. — *(a)-N-Methyl- $\gamma$ -oxyprolin*; breite Prismen oder Tafeln (aus Methylalkohol);

F. 207—208° (korr.) unter Zers.; gibt, trocken erhitzt, starke Pyrrolrk.; reagiert neutral und schmeckt stark süß. — Cu-Salz; lange, hellblaue Nadeln (aus Methylalkohol); wl. in A., erheblich l. in Methylalkohol, sl. in W. — Über die Überführung von (b)- $\gamma$ -Oxyprolin in (b)-N-Methyl- $\gamma$ -oxyprolin vgl. die theoretische Einleitung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1726—35. 23/5. [14/5.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

**Marcel Delépine**, *Eigenschaften der Metallthiosulfocarbamate*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1125; C. **1907**. II. 302.) Die monoalkylierten Alkalisalze lassen sich auch durch Einw. der Sulfocarbimine auf die Alkalisulfhydrat gemäß der Gleichung:  $RN:C:S + HSNa = RNH \cdot CS \cdot SNa$  erhalten. — Die Thiosulfocarbamate enthalten, soweit sie in W. l. sind, in der Regel Kristallwasser; zwei Kobaltisalze,  $(NH_4CS_2)_2Co + 2C_2H_5O$ , bezw.  $[(CH_3)_2NCS]_2Co + 2CHCl_3$ , kristallisieren mit Aceton, bezw. Chlf. Die Alkali-, Erdalkali- und Zinksalze sind farblos, die Cu-, Ni-, Co- und Fe-Salze intensiv gefärbt. Die Ferro- und Kobaltosalze liefern bei der doppelten Umsetzung mit den Alkalithiosulfocarbamaten stets die Ferri-, bezw. Kobaltisalze, während das braune Cuprithiosulfocarbamat sich rasch und spontan in das gelbe Cuprosalz verwandelt.

Die Natriumpropyl- u. -dimethylthiosulfocarbamate erwiesen sich bei der kryoskopischen Unters. in wss. Lsg. als normale Salze, während die Diisobutylthiosulfocarbamate des Ni, Co und Fe in Benzol- oder Äthylbromidlsgg. nicht dissoziiert sind. Die Leitfähigkeit des Cu-Salzes in Benzollsg. ist gleich Null. Die Cu-, Ni-, Co-, Fe- und Ag-Salze zeigen den gewöhnlichen Reagenzien gegenüber eine bemerkenswerte Indifferenz. Dagegen reagiert das Pb-Salz mit  $H_2SO_4$  u.  $H_2S$  bereits in der Kälte sogleich, bezw. sehr rasch. Man hat es also bei den Cu-, Ni-, Co-, Fe- u. Ag-Salzen mit Körpern zu tun, die zur Gruppe der inneren Metallkomplexsalze von LEY (Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 954; C. **1905**. I. 349) gehören u. deren



Konstitution durch eine der beiden nebenstehenden Formeln zum Ausdruck gebracht werden kann. In Übereinstimmung mit der durch diese Formulierung angedeuteten Beständigkeit des Moleküls läßt sich das Cu- und Ni-Diisobutylthiosulfocarbamat im Vakuum nahezu ohne Zers. destillieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 981—84. [11/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**P. A. Levene u. John A. Mandel**, *Über die Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren. 13. Mitteilung. Über ein Verfahren zur Gewinnung der Purinbasen*. (cf. C. **1908** I. 1710.) Zur Gewinnung reiner Purinbasen schlagen Vf. vor, 1 g Nucleinsäure mit 10 ccm 25%ig. Lsg. von Bleizucker und derselben Menge 25%ig. Essigsäure ca. 4 Stdn. im Autoklaven auf 150° zu erhitzen. Das Blei wird durch Schwefelsäure, die Essigsäure durch Dest. bei vermindertem Drucke entfernt u. die Purinbasen mittels Silbersulfat gefällt; die weitere Behandlung ist wie üblich. Das so gewonnene Guaninsulfat war nach zweimaligem Umkristallisieren analysenrein. Die Ausbeute an Guanin und an Adenin war bei der Spaltung der Nucleinsäure mit dem Essigsäure-Bleiacetatverf. in annähernd äquimolekularen Verhältnissen. — Die Analysen der Vf. sprechen dafür, daß die reine Nucleinsäure mehr als 15% N enthält. Gefunden wurden an drei Präparaten (auf aschefreie Substanz berechnet) in % N: 17,85, 17,5, 17,92, P (bezw.) 9,74, 10,0, 10,08. (Biochem. Ztschr. **10**. 215 bis 220. 26/5. [14/4.] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. med. Research u. New-York. Univ. u. Bellevue Hospital med. College.) RONA.

**K. A. Hofmann und J. v. Narbutt**, *Verbindungen von Platinchlorür mit Dicyclopentadien*. Analog dem Quecksilberchlorid (HOFMANN, SEILEB, Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 39. 3187; C. 1906. II. 1313) reagiert auch Platinchlorür mit Dicyclopentadien in Ggw. von wss. Alkoholen; unter Austritt von HCl entstehen die Äther  $\text{ClPt} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{OCH}_3$ , bzw.  $\text{ClPt} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . — Zur Darst. des *Methoxychloroplatodicyclopentadiens* mischt man die Lsgg. von Kaliumplatinchlorür in W. u. von Dicyclopentadien in Methylalkohol; zur Beendigung der Rk. sind bei 15° mehrere Wochen, bei 40° (wenn öfter geschüttelt wird) einige Tage erforderlich. Den durch W. im Reaktionsprod. entstehenden Nd. löst man in Chlf., fällt durch Ä. u. läßt schließlich die Lsg. in Chlf. langsam verdunsten. Blaßgelbliche, fast farblose Platten, die häufig radiale Verwachsungen bilden und lebhaftere Polarisationsfarben zeigen; zers. sich unter Pt-Ausscheidung bei 190°; swl. in Methyl- u. Äthylalkohol; unl. in Ä. Heißes W. ist ohne Einw., h. KOH zers. langsam unter Abscheidung rötlichbrauner Flocken und Abspaltung des KW-stoffs. 20%ig. HCl wirkt bei 15° sehr langsam, bei Siedehitze etwas rascher ein unter B. zugespitzter Prismen von (wahrscheinlich) Platinchlorürdicyclopentadien (s. u.). Aus der Beständigkeit gegen HCl, sowie gegen sd. Chlf. ist zu schließen, daß die Methoxygruppe am C sitzt; das an Pt gebundene Cl gibt mit wss. Ag- oder Mercuriolsg. AgCl oder HgCl und ermöglicht die in  $\text{NH}_3$  ohne Spaltung erfolgende Lsg. Die beiden Gruppen ClPt- und  $\text{CH}_3\text{O}$ - dürften an einer C-Doppelbindung angelagert sein. — In gleicher Weise erhält man in Ggw. von A. *Äthoxychloroplatodicyclopentadien*,  $\text{ClPt} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ; blaßgelbliche Prismen, bzw. feine Nadeln mit starken Polarisationsfarben. — Mit Propylalkohol entsteht keine analoge Verb., sondern *Platinchlorürdicyclopentadien*,  $\text{ClPt} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{Cl}$ ; Nadeln mit lebhaften Polarisationsfarben. Sd. HCl von 20% ist darauf ohne Einw.;  $\text{NH}_3$ -Wasser löst ohne Spaltung;  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{HgNO}_3$  fallen sofort AgCl und HgCl. Heißer Methylalkohol löst wenig u. scheidet beim Erkalten wieder ab. Daraus folgt, daß bei der B. obiger Äther nicht zuerst die Anlagerung von ClPt· u. Cl- und dann der Umsatz mit dem A. erfolgt, sondern, daß eine Spaltung des Platinchlorürs durch den A. vorausgeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1625—28. 23/5. [28/4.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.)

JOST.

K. A. Hofmann und H. Wagner, *Verbindungen von Quecksilbercyanid mit Alkalien und mit Salpetersäure*. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 317; C. 1908. I. 817.) Eine durch wenig NaOH gerötete Lsg. von Phenolphthalein wird durch  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  farblos;  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  vermindert also die Alkalität verd. Laugen. Auf Hydrolyse kann dies nicht beruhen, da sonst mäßig konz. KOH oder NaOH das Oxyd oder Oxycyanid fällen müßten, was man aber nur durch stärkst konz. Laugen erreicht. Es kann angenommen werden, daß eine Verschiebung des  $[\overset{+}{\text{H}}][\overset{-}{\text{OH}}]$ -Gleichgewichtes zugunsten der freien H-Ionen stattfindet, indem das  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  Hydroxylionen bindet, durch welche Fähigkeit es in Parallele mit den Neutralteilen Platinchlorid u. Goldchlorid, sowie mit den Hydroxyden von Al, Be, Zn, Sn, Pb, Au u. Pt tritt. Mit W. kann man das  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  insofern vergleichen, als es sich mit vielen Salzen verbindet, ähnlich wie das W. die mannigfachsten Hydrate bildet. Der B. der Doppelsalze, bzw. Hydrate geht die Vereinigung des Neutralteiles mit den negativen Ionen des addierten Bestandteiles voraus: die wss. Lsgg. des K-Hg-Cyanids enthalten die Ionen  $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{CN})_2^-$ ; in den an  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  reicheren Mischungen treten die Ionen  $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{CN}^-$  auf, denen das feste Salz  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN}$  entsprechen würde. Die untersuchten *Quecksilbercyanidalkalien*, z. B.  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KOH}$ , schließen sich diesem Fall an, nur daß das Hydroxyl einen weniger festen Komplex bildet als Cyan.

Zwecks Best. der Grenze der Aufnahmefähigkeit des  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  für KOH löste man  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (13 g) in 40 g KOH + 60 ccm W. unter Erwärmen. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle,  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KOH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , bilden dünne, langgestreckte,

schräg abgeschnittene, bezw. sechseitig begrenzte Platten von sehr lebhaften Polarisationsfarben u. sehr starker Doppelbrechung. Trotz formaler Ähnlichkeit mit dem Doppelcyanid  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN} \cdot \text{KCN}$  ist die Beständigkeit der Hg-Cyanidalkalien erheblich geringer; in wss. Lsg. erfolgt teilweise Spaltung; beim Einengen erscheint in den ersten Krystallen freies  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Verschiedene Rkk. lassen jedoch auffallende Unterschiede zwischen  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und AlkaliQuecksilbercyanid erkennen. — Die analog gewonnene Natriumverb.  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaOH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  bildet lange, schräg abgeschnittene Prismen von starker Doppelbrechung; erreicht im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  allmählich die Zus.  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

KOH u. NaOH von 0,04—0,32 g-Mol. im l und mit alkalifreiem  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  als Bodenkörper erhöhen die Löslichkeit des  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  bei 20° beträchtlich, und zwar fast gleich stark. Entsprechend der Rk:  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{OH}' = \text{Hg}(\text{CN})_2\text{OH}'$  fanden Vff. den Faktor  $K = \frac{G}{F \cdot \text{OH}}$  (wo  $G$  die Konzentration der Komplexe,  $F$  und OH die von freiem  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , bezw. OH bedeutet) genügend konstant bei NaOH  $K = 1,54$ — $1,59$ , bei KOH  $K = 1,6$ — $1,7$ . Aus Gefrierpunktsbest. ergab sich für NaOH  $K = 1,51$ , für KOH  $K = 1,77$ . Es treten also 1 Mol.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  u. 1 Hydroxylium in Rk. — Unter ähnlichen Bedingungen wie die  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Alkalihydroxyde bilden sich die alkoholhaltigen Verbb.:  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaOH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{ONa} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KOH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; doch sind die Lsgg. leicht zersetzlich. Die Na-Verb.  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaOH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , besteht aus sechseitigen, doppelbrechenden Prismen; sie verliert im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  1 Mol.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Die K-Verb.  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KOH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  ist der Na-Verb. vollkommen analog. — Arbeitet man bei völligem Wasserausschluß, so kristallisiert das Methylat  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{ONa} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  in rechteckigen Prismen aus. — Es färbt sich im Lichte grau durch Hg-Abscheidung; die äthylalkoh. K-Verb. zeigt diese Zers. in noch höherem Grade, stimmt aber sonst mit den übrigen Verbb. vollkommen überein. Da die Verbb. ein Alkoholmolekül festhalten, so dürfte dieses am Aufbau beteiligt sein. —  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  vereinigt sich auch mit freien Säuren, sofern sie nicht HCN abspalten. Aus der h. Lsg. von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in 68%g.  $\text{HNO}_3$  erhält man die Verb.  $(\text{HgC}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{NO}_3\text{H}$  in glänzenden, farblosen Nadeln von starker Doppelbrechung; verpufft beim Erhitzen; die wss. Lsg. reagiert sehr stark sauer u. gibt weder mit  $\text{NH}_3$ , noch mit Lauge eine Fällung. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 41. 1628—34. 23/5. [28/4] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) JOST.

**A. F. Holleman**, *Über 1,2,3-Nitrodibrombenzol und über die Nitrierung des o-Dibrombenzols*. (Mitarbeitet von P. C. J. Euwes.) Das bei der Bromierung von o-Nitrodibrombenzol entstehende 1,2,3-Nitrodibrombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$ , schm. nicht bei 57° wie früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 25. 198; C. 1906. II. 772) gefunden, sondern, wie KÖRNER und CONTARDI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. I. 528; C. 1906. II. 323) richtig angeben, bei 85° und hat D.<sup>100,5</sup> 1,9764. — Zur Darst. der Verb. empfiehlt sich folgende Modifikation des Verf. von KÖRNER u. CONTARDI: Man trägt 20 g o-Nitroanilin in 20 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein, fügt 55 ccm rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, erhitzt nach 1 Stde. langsam auf 160°, läßt erkalten, gießt die M. in 1 l W., läßt langsam 1 Mol. Br in der 10-fachen Menge Eg. einfließen, filtriert, dampft im Vakuum auf dem Wasserbade ein, erhitzt den schwarzen Rückstand auf 150°, destilliert mit Wasserdampf, und wiederholt das Eindampfen u. Erhitzen im Vakuum bis auf 150° u. die Dest. mit Wasserdampf noch dreimal, wodurch 60% der Theorie an Bromnitroanilin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{Br}$ , F. 74°, gewonnen werden. Diese Verb. wird alsdann durch Diazotierung und Behandlung mit CuBr in 1,2,3-Nitrodibrombenzol übergeführt.

Bei der quantitativen Nitrierung des o-Dibrombenzols bei 0° mit der 7½-fachen

Menge  $\text{HNO}_3$  von der D. 1,5 resultieren 16% 1,2,3-Nitrodibrombenzol und 84% 1,3,5-Nitrodibrombenzol. — o-Dibrombenzol zeigt F. 5,6°, Kp.<sub>15</sub> 104°, D.<sup>11</sup> 1,994. (Rec. trav. chim. Paye-Bas 27. 153—61. 15/5. Amsterdam. Organ.-chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

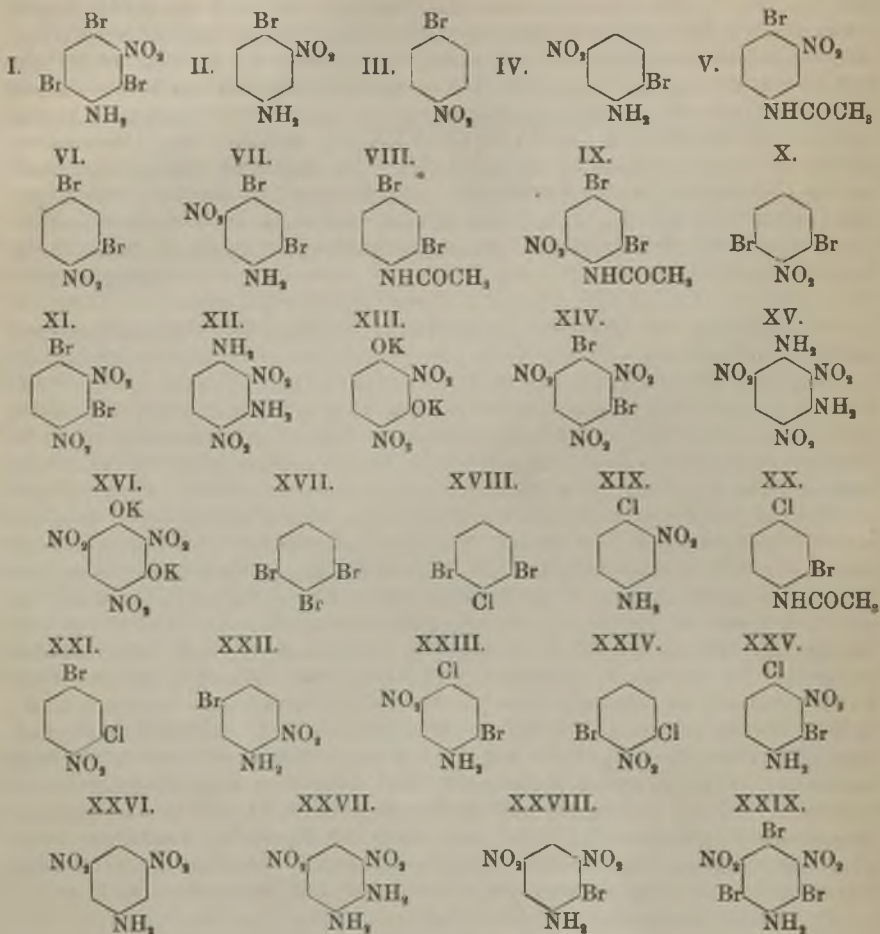
C. Loring Jackson u. R. W. Peakes, *Quecksilbersalze der drei Nitroaniline*. Die drei Nitroaniline können durch Einw. von frisch gefälltem  $\text{HgO}$  auf Nitroanilin in sd. W. nicht frei von  $\text{HgO}$  erhalten werden. Dies gelingt jedoch, wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wss. Lsg. des Nitroanilins mit einer wss. Lsg. von  $\frac{1}{2}$  Mol. Mercurinitrat u. dann langsam mit konz. wss.  $\text{KOH}$  versetzt, bis das Alkali im Überschuß vorhanden ist. *Hg-Salz des p-Nitroanilins*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{NH})_2\text{Hg}$ , ist glänzend bernsteingelb, unl. in  $\text{W}$ .,  $\text{A}$ .,  $\text{Ä}$ .,  $\text{Bz}$ l. Wird beim Stehen mit  $\text{A}$ . langsam zers.,  $\text{HCl}$  löst unter Zers. *Hg-Salz des m-Nitroanilins*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{NH})_2\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kastanienbraunes Pulver, unl. in  $\text{W}$ . u. organ. Lösungsmitteln. *Hg-Salz des o-Nitroanilins*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{NH})_2\text{Hg}$ , hellrotes, voluminöses Pulver, unl. in  $\text{W}$ . und organischen Lösungsmitteln. Die  $\text{Hg}$ -Salze wurden dargestellt, um deren Verhalten gegen 1,3,5-Tribrom-2,4-dinitrobenzol zu studieren. Es konnte ebensowenig, wie bei den freien Nitroanilinen eine Einw. herbeigeführt werden. (Amer. Chem. Journ. 39. 567—72. Mai. 1908. [29/8. 1907.] Cambridge Mass., Chem. Lab. of Harvard Coll.)

ALEXANDER.

G. Körner u. A. Contardi, *Einwirkung von Brom und Natriumhypobromit auf das m-Nitroanilin und auf einige durch Halogen substituierte m-Nitroaniline*. I. Teilweise Bromierung des m-Nitroanilins. Beim Eingießen einer  $\text{Chlf}$ -Lsg. von  $\text{Br}$  (16 g) auf einmal in eine Lsg. von 34 g m-Nitroanilin in 250 g reinem  $\text{Chlf}$ . entsteht als Hauptprod. das schon bekannte *Tribrom-m-nitroanilin* (Formel I), F. 102,5°, während in den alkoh. Mutterlauge — die Trennung der  $\text{Rk}$ -Prodd. geschah durch Aufnehmen des  $\text{Chlf}$ -Rückstandes mit verd.  $\text{HCl}$  (1 : 1), Verdünnen mit  $\text{W}$ . und fraktionierte Krystallisation mit  $\text{A}$ . — das ebenfalls schon bekannte *m-Nitro-p-bromanilin*, F. 132° (Formel II), u. geringe Mengen eines *Dibrom-m-nitroanilins*, F. 114,2°, erhalten wurden. Die Bromierung gelingt noch besser, wenn man 46 g m-Nitroanilin in 200 g konz. Essigsäure w. mit 53 g  $\text{Br}$ , gel. k. in einer Lsg. von 32 g  $\text{NaOH}$  in 300 ccm  $\text{W}$ ., unter Rühren behandelt. Das dabei erhaltene Gemisch, F. 103°, wurde behufs Trennung in sd. Acetanhydrid gel., wobei erhalten wurden: a) ein *Acetanilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{NO}_2)(\text{NHCOCH}_3)$ , monokline (ARTINI, Rend. del R. Ist. Lombardo di Scienze e Lett [2] 40. 1029) Prismen oder Nadeln (aus  $\text{A}$ .), F. 180°, D. 1,831. a : b : c = 3,3702 : 1 : 1,2522.  $\beta = 77^\circ 3$ . Beobachtete Formen: (100) (001) (110) (120) (101) ( $\bar{1}01$ ). Liefert mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 120° entacetyliert ein *Anilin*, orangegelbe Nadeln (aus  $\text{A}$ .), F. 141°, zl. in den organischen Solvenzien, zwl. in sd.  $\text{W}$ ., das bei Ersatz der Amingruppe durch  $\text{H}$  das bereits bekannte *Bromnitrobenzol* (Formel III.) ergibt und daher die Formel IV. besitzt b) in den alkoh. Mutterlauge das bereits bekannte *Acetanilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Br})(\text{NO}_2)(\text{NHCOCH}_3)$ , F. 146° (Formel V.) (vgl. ARTINI, Giorn. di miner., cristallog., petrografia 1. 213).

II. Bromierung des p-Brom-m-nitroanilins von NOELTING. 50 g p-Brom-m-nitroanilin (Formel II.) von NOELTING u. COLLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 266) in 800 g  $\text{Eg}$ . wurden möglichst unter 0° mit 37 g  $\text{Br}$  in 250 ccm einer wss.  $\text{NaOH}$ -Lsg. (40 g  $\text{NaOH}$ ), behandelt, das erhaltene Gemisch acetyliert und in alkohoh. Lsg. fraktioniert. Dabei wurden gewonnen: neben einem braunen Pulver a) ein *Dibromnitroacetanilid*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NO}_2)(\text{NHCOCH}_3)$ , lange, dünne, grünliche Nadeln, F. 172°, wl. in k.  $\text{A}$ ., unl. in  $\text{W}$ ., das, entacetyliert durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 120°, das oben bereits erwähnte *Dibrom-m-nitroanilin*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$ , ergibt; hellgelbe Blättchen (aus  $\text{A}$ .), im Capillarröhrchen bei 97—98° sich rötend und bei 114,2° schm., bezw. dichroitische Prismen (aus Äthylsigester); monokline

(ARTINI, l. c. S. 1035) Krystalle, D. 2,349; a : b : c = 2,1598 : 1 : 3,0212;  $\beta = 73^\circ 51'$ . Beobachtete Formen: (100) : (001) : (011) : (100). (102) ( $\bar{1}01$ ) (121) ( $\bar{1}23$ ). Dieses liefert, bei Ersatz der Amidogruppe durch H, über die Diazverb. das bereits bekannte *m*-Dibromnitrobenzol, F. 61,8° (Formel VI.) u. besitzt daher die Formel VII. Das obige Acetanilid, F. 172°, wird auch erhalten, wenn man das Dibromacetanilid der Formel VIII., F. 145,4°, in schwefelsaurer Lsg. nitriert. Dabei entsteht gleichzeitig sein *Isomeres* (Formel IX.), F. 209°; b) in den Mutterlauge das isomere *Acetanilid*,  $C_6H_4Br_2(NO_2)(NHCOCH_3)$ , weiße Nadeln (aus sd. Bzl.), an der Luft verwitternd,



F. 150°. Liefert bei 120° mit konz.  $H_2SO_4$  entacetyliert, ein *Anilin*, F. 89°, Nadeln (aus A.), fast unl. in sd. W., all. in organischen Solvenzien, das bei Ersatz der Amidgruppe durch H das *Dibromnitrobenzol* (Formel X.), F. 82°, ergibt. Zu diesem Zweck wird das Anilin (25 g), in der 25-fachen Gewichtsmenge absol. A. gel., mit 25 ccm konz.  $H_2SO_4$  und nach dem Abkühlen mit 35 ccm Äthylnitrit versetzt u. dann im Wasserbade unter einem Druck von etwa einer Atmosphäre erhitzt. Das durch Bromierung des *m*-Nitro-*p*-bromanilin erhaltene *Dibromnitrobenzol*, F. 82°, liefert mit  $HNO_3$ , D. 1,54, das neue *Dinitrodibrombenzol* (Formel XI.), fast farblose, lange Nadeln,

bezw. (je nach der Konzentration der alkoh. Lsg.) gelbgrüne Tafeln, F. 83°. Dieses ergibt beim Erhitzen mit alkoh.  $\text{NH}_3$  bei 145° das *Dinitrophenylendiamin* (Formel XII.), kleine, orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 250°, aus dem durch Einw. von KOH, KBr und ein K-Salz des *Dinitroresorcins* (Formel XIII.), grauatrote Nadeln, erhalten wurde. Mit überschüssiger  $\text{HNO}_3$  oder mit  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  verwandelt sich das Dibromnitroblz., F. 82°, in das *Trinitrodibrombenzol* (Formel XIV.), F. 135°, das als das Dibromid der Styphninsäure anzusehen ist. Mit alkoh.  $\text{NH}_3$  bei gewöhnlicher Temperatur oder noch besser bei 100° verwandelt es sich in das *Amid* der Formel XV., dünne, gelbe Nadeln (aus A.), F. über 250° (vgl. NÖLTING u. COLLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17, 260), das seinerseits beim Erhitzen mit einer ziemlich verd. KOH-Lsg. das K-Salz der *Styphninsäure* (Formel XVI.) liefert. Durch Reduktion des Nitrodibrombenzols, F. 82°, mit  $\text{Sn} + \text{HCl}$  entsteht ein *Anilin*, das mit 1 Atom Br das *Tribrombenzol* (Formel XVII.) liefert; monoklin-prismatische, farblose Tafeln, D. 2,658, F. 87,4°; a : b : c = 1,549 : 1 : 1,8516.  $\beta = 113^\circ 7' 30''$ . Beobachtete Formen: (100) (001) (210) (110) (011) (111) ( $\bar{1}11$ ). Bei Ersatz der Amidgruppe durch 1 Atom Cl entsteht das dem Tribromblz. in der Kristallform ähnliche *Chlordibrombenzol* (Formel XVIII.), F. 73°, und mit Jod das entsprechende *Jodderivat*, F. 99,8°, ebenfalls farblos. Beim Erhitzen des Dibromanilins in essigsaurer Lsg. mit der ber. Menge Acetylchlorid unter dem Druck von etwa einer Atmosphäre entsteht das entsprechende *Acetylprod.*, farblose, starke, trimetrische-dipyramidale (REPOSSI) Prismen (aus Alkohol), F. 210°; a : b : c = 0,734 : 1 : 0,392; D.  $^{16}$  1,923; beobachtete Formen: (100) (010) (110) (120) (011).

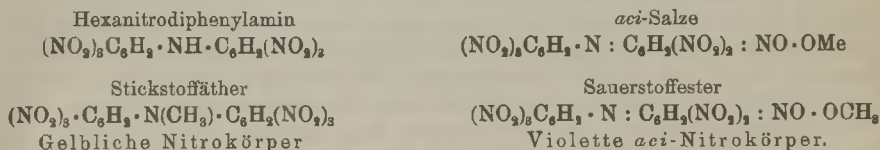
III. Bromierung des p-Chlor-m-nitroanilins, F. 102°. Diese Verb. (Formel XIX.) liefert bei der Bromierung zwei dihalogenierte *Aniline*, die in ihre Acetylverb. übergeführt und aus A. fraktioniert kristallisiert wurden, neben einem braunen, in A. unl. Pulver. a) *Acetylverb.*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{Br})(\text{Cl})(\text{NHCOCH}_3)$ , weiße, lange Nadeln, F. 147,4°, die ebenfalls aus dem Chlorbromacetanilid (Formel XX.), F. 137,4°, beim Nitrieren in schwefelsaurer Lsg. entstehen. Beim Erhitzen der Acetylverb. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 120° wird das entsprechende *Anilin*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{Br})(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$ , monoklin-prismatische (ARTINI, l. c., S. 1031) gelbe Kristalle, D. 1,739, bei 97° sich rötend u. bei 108° schm., erhalten; a : b : c = 2,1321 : 1 : 3,0222;  $\beta = 73^\circ 17'$ ; beobachtete Formen: (100) (001) (011) (101) ( $\bar{1}01$ ) (121). Bei Ersatz der Amidgruppe durch H wurde das bisher rein noch nicht erhaltene (vgl. KÖRNER, Gaz. chim. ital. 4, 380) *Chlorbromnitrobenzol* der Formel XXI., F. 42,4°, gewonnen, das sich ebenfalls bei Ersatz der Amidgruppe des Nitrobromanilins der Formel XXII., F. 151°, durch 1 Atom Cl darstellen läßt. Für das Anilin, F. 108°, ergibt sich danach die Formel XXIII.: b) in den Mutterlaugen neben a) eine *Acetylverbindung*  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{Br})(\text{NO}_2)(\text{NHCOCH}_3)$ , farblose Blättchen, bezw. (aus konz. Lsgg.) gelbliche Prismen, F. 136—137°, die sich, entacetyliert mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in das entsprechende *Anilin*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{Br})(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$ , F. 99—100°, verwandeln, das bei Ersatz der Amidgruppe durch H ein *Nitrobromchlorbenzol*, F. 74,4°, liefert, dem aus Analogie mit dem Dibromnitroprod., F. 82,4°, die Formel XXIV. zukommt. Das entsprechende Anilin, F. 99—100°, besitzt daher die Formel XXV.

IV. Bromierung des o-Brom-m-nitroanilins, F. 141,5°. Das oben beschriebene Nitroanilin (Formel IV.) gibt dabei ohne sekundäre Prodd. das *Nitroanilin* der Formel VII., F. 114,2°. Bei der Bromierung des m-Nitroanilins tritt das Halogen am leichtesten in die p-Stellung zur Amidgruppe ein, dann in die o-, aber niemals in die m-Stellung. Ist die p-Stellung im m-Nitroanilin schon durch Halogen besetzt, so tritt das weitere Halogen in eine der beiden o-Stellungen; bei besetzter o-Stellung nimmt das eintretende Halogen ausschließlich die p-Stellung ein.

V. Teilweise Bromierung des symm. Dinitroanilins, F. 159°. 30 g dieser Verb. (Formel XXVI.), in 300 g konz. HCl, wurden im Wasserbade mit 26 g

Br in HCl erhitzt. Durch fraktionierte Krystallisation des mit viel W. verd. abfiltrierten Nd. erhält man a) das *Dinitrobromanilin*,  $C_6H_2(NO_2)_2(Br)NH_2$ , goldgelbe Blättchen, F. 181°, wl. in A., l. ohne Veränderung in  $HNO_3$ , D. 1,38. Liefert bei 150° mit alkoh.  $NH_3$  im Einschlußrohr das von NORTHON u. ELLIOTT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 327), sowie von NIETZKI u. HAGENBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 543) beschriebene *Dinitrophenylendiamin*,  $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2)_2$  (Formel XXVII.), granatrote Blättchen (aus Essigsäure oder aus A.), F. 215°. Der Verb., F. 181°, kommt daher die Formel XXVIII. zu, b) das bereits von BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 255) dargestellte *Tribromdinitroanilin* (Formel XXIX.), F. 231° (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 465—80. 26/4.) ROTH-Cöthen.

A. Hantzsch und St. Opolski, *Über einen violetten aci-Äther des Hexanitrodiphenylamins*. Wie die Pikrinsäure außer den fast farblosen Trinitrophenoläthern noch rote aci-Pikrinsäureester bildet, so konnte man auch für das sich vielfach analog verhaltende Hexanitrodiphenylamin, außer den stabilen, gelblichen, normalen N-Äthern, die B. isomerer, labiler, dunkelfarbiger O-Ester erwarten. Diese Vermutung hat sich bestätigt, indem es den Vff. gelang, das violette Methyl-aci-hexanitrodiphenylamin zu isolieren. Für die Nitrodiphenylamine gilt also dasselbe wie für die Nitrophenole; es sind tautomere Stoffe und zugleich Pseudosäuren. Sie bilden zwei isomere Alkylderivate, schwach gelbe, stabile N-Äther von der Konstitution der schwach gelben H-Verb. und dunkelfarbige (violette), labile O-Ester von der Konstitution der dunkelfarbigen Alkalisalze (chinoide aci-Nitroderivate):



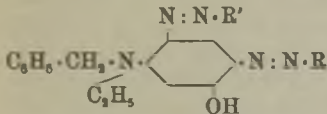
Es bleibt unentschieden, ob der *aci*-Ester ein o- oder p-Derivat ist. Vom Hexanitrodiphenylamin ließ sich feststellen (ALEKSANDROFF), daß es eine rote und eine violette Salzreihe bildet.

Das Ag-Salz des *Hexanitrodiphenylamins*,  $Ag \cdot C_{12}H_8O_{12}N_7$ , erhält man durch Einw. von  $Ag_2O$  auf die S. in Aceton; violette Krystalle aus Aceton durch absol. Ä.; färbt sich bei 190° dunkler, zers. sich über 200°; sl. in Aceton (violett); wl. in W., A., Ä. — *Acetylhexanitrodiphenylamin*,  $(NO_2)_2C_6H_4 \cdot N(C_2H_5O)C_6H_4(NO_2)_2$ , durch Einw. von Acetylchlorid auf das Ag-Salz in Bzl.; hellgelbe Krystalle aus Aceton durch Lg.; schwärzt sich bei 200°; F. 240° unter Zers.; durch Alkalien leicht verseifbar. — Die *N-Alkylhexanitrodiphenylamine*,  $(NO_2)_2C_6H_4 \cdot NR \cdot C_6H_4(NO_2)_2$ , nach MULDER aus N-Alkyldinitrodiphenylaminen dargestellt, sind gelb. Die *Äthylverb.* ist etwas heller; F. 201—202° (nach MULDER farblos; F. 198—200°). Auch hält sich die rein gelbe Farbe beliebig lange und wird nicht dunkel an der Luft, wie MULDER angibt. Die N-Alkylverb. sind gegen verd. NaOH beständig zum Unterschied von Hexanitrodiphenylamin, das sofort rot wird. Der *N-Methyläther* zers. sich bei 237°. Starke Alkalien verseifen rasch. — *Methyl-aci-hexanitrodiphenylamin*,  $(NO_2)_2C_6H_4 \cdot N : C_6H_4(NO_2)_2 : NO \cdot OCH_3$ , erhält man durch Einw. von  $CH_3J$  auf das trockene, fein gepulverte Ag-Salz unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit. Undurchsichtige, fast schwarz erscheinende Krystalle aus Bzl. durch Hexan; F. (bei raschem Erhitzen) 140—141° unter Zers.; unl. in Lg., Hexan, A.; swl. in Ä.; ll. in Bzl.; sl. in Aceton. Im Gegensatz zu letzterer Lsg. ist die dunkelviolette Bzl.-Lsg. haltbar; durch hinzugefügte Spuren alkoh. HCl erfolgt sofort Verseifung. Die Lsg. wird dabei rot, dann gelb und scheidet gelbe Krystalle von Hexanitrodiphenylamin aus.



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1745—49. 23/5. [5/5.] Gent. Lab. [begonnen im Chem. Lab. Leipzig].) Jost.

Carl Bülow und Theodor Sproesser, *Über primäre Disazokombinationen des Benzyläthyl-m-aminophenols*. Das kürzlich von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 487; C. 1908. I. 1050) ausführlich beschriebene Benzyläthyl-m-aminophenol verbindet sich in salzsaurer Lsg. mit einem Mol. Diazoniumchlorid zu einem einheitlichen Monoazofarbstoff, in welchem die Azogruppe zum Benzyläthylaminrest in p-, zum OH in o-Stellung sich befindet. Löst man die Kombination in A. und fügt die genügende Menge Alkalilauge hinzu, so wirkt nun, bei weiterer Zusammenlegung mit einer äquivalenten Menge Diazoniumchlorid, die OH-Gruppe



platsanweisend. Es entstehen primäre Disazofarbstoffe von nebenstehender Form. Die Versuchsordnung gestattet, R und R' entweder gleich oder verschieden zu machen; in letzterem Falle kann man durch Variation der Reihenfolge zu zwei stellungsisomeren Kombinationen gelangen.

— Die untersuchten primären Disazofarbstoffe der Benzolreihe unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften von ihren Ausgangsmaterialien, den Monoazoverbb., nur durch eine etwas vertiefte Nuance, vor allem in der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. und ihre Schwerlöslichkeit in A. Die sulfurierten Kombinationen sind unbrauchbare Wollfarbstoffe.

Das 4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ , wird aus Benzyläthylamino-m-phenol in verd. HCl durch eine salzsaure Diazoniumchloridsg. bei höchstens  $5^\circ$  erhalten; weinrote, flache, federförmige Krystalle mit bläulichem Flächenschimmer aus A., F.  $117^\circ$ ; mit orangegelber Farbe l. in Bzl., Chlf., Eg., Lg. und  $\text{CS}_2$ , unl. in W., Alkalien und Essigsäure; die alkoh. Lsg. färbt sich mit HCl, nicht mit Essigsäure rot; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist rotorangefarben. — 4-p-Toluidinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol,  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ , aus dem Phenol u. p-Toluoldiazoniumchlorid; orangefarbene Krystalle aus A., F.  $110^\circ$ ; l. in A., Bzl., Chlf., Lg., Eg. u.  $\text{CS}_2$ . Die Lsgg. sind orangefarben; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist etwas röter.

— 4,1-Naphthylaminazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol,  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ . Um bei der Darst. der  $\alpha$ -Naphthalindiazoniumchloridsg. Nebenrk. zu vermeiden, die durch die schwach alkal. Lsg. der Nitritlg. bedingt sind, löst man  $\alpha$ -Naphthylamin in verd. HCl, kühlt die filtrierte Lsg. unter Rühren ab, fügt zu der Lsg., welche das HCl-Salz in feiner Verteilung enthält, weitere HCl und Eis und dann eine abgekühlte 20%ige Lsg. von etwas mehr als der berechneten Menge  $\text{NaNO}_2$  hinzu, die sehr vorsichtig mit eiskalter, verd. HCl schwach, aber deutlich angesäuert worden ist. Gibt man diese Lsg. zu einer salzsauren Lsg. des Phenols, so erhält man obigen Monoazokörper; schwarzgrüne Krystalle aus A., F.  $110^\circ$ ; sublimiert beim Erhitzen; mit orangefarbener Farbe, l. in Bzl., Chlf., Lg.,  $\text{CS}_2$ , mit violetter Farbe in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; die alkoh. Lsg. färbt sich mit Mineralsäuren rhodaminrot.

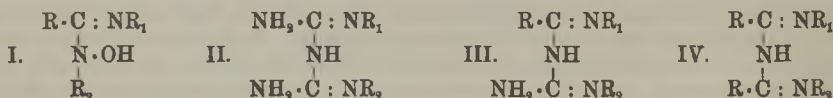
— 4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-äthoxybenzol,  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ , aus dem entsprechenden Aminophenoläther in HCl und Benzoldiazoniumchloridsg. Orangefarbene Blätter aus A., F.  $103,5^\circ$ ; unl. in W. und Alkalien, wl. in A. und Lg., ll. mit Orangefarbe in Bzl., Chlf.,  $\text{CS}_2$ , l. in Eg. mit roter Farbe. Die gleiche Färbung nimmt die alkoh. Lsg. auf Zusatz von Mineralsäuren an. — Na-Salz des 4-Sulfanilsäureazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzols,  $\text{Na} \cdot \text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man kombiniert das Phenol in saurer Lsg. mit diazotierter Sulfanilsäure und nimmt den Farbstoff mit 10%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. auf. Das so erhaltene Na-Salz krystallisiert aus A. in bronze-glänzenden Blättchen, schm. unter teilweiser Verkohlung bei  $258$ — $268^\circ$ . — Aus dem Na-Salz erhält man die entsprechende freie Sulfosäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ , durch

HCl in wss. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat; weinrote Krystalle; schm., unscharf, bei ca. 230°; zwl. in W., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., CS<sub>2</sub>, wl. in Aceton; ll. in Eg.

Darst. primärer Disazofarbstoffe. 4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzolazoanilin(6), C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>5</sub>. Man löst 4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol in sd. A., fügt nach dem Abkühlen auf 5° 10%ige KOH-Lsg. und dann eine salzsaure Benzoldiazoniumchloridslg. hinzu. Der Disazofarbstoff wird aus A. in Ggw. von wenig Essigsäure in grünschwarzen, octaedrischen Krystallen erhalten, schm. bei 129°; löst sich in A., Bzl., Chlf., Lg. und CS<sub>2</sub> orangefarben; unl. in W., verd. Alkalien u. Essigsäure; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit chromgrüner Farbe. — 4-p-Toluidinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzolazo-p-toluidin(6), C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>5</sub>, entsprechend der vorigen Verb. aus 4-p-Toluidinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol u. p-Toluoldiazoniumchloridslg. erhalten. Tiefgrüne Prismen aus Eg., F. 154°; unl. in Essigsäure und W., orangefarben l. in Bzl., Chlf., Lg., CS<sub>2</sub>, blutrot in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzolazo-p-toluidin(6), C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>6</sub>; analog der vorigen Verb. aus 4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol und p-Toluoldiazoniumchloridslg. Grüne, in durchfallendem Licht granatrote Krystalle aus absol. A., F. 116°; unl. in W., Alkalien, Essigsäure u. verd. Mineralsäuren; l. in A., Bzl., Chlf., CS<sub>2</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit kirschroter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1684—92. 23/5. [23/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

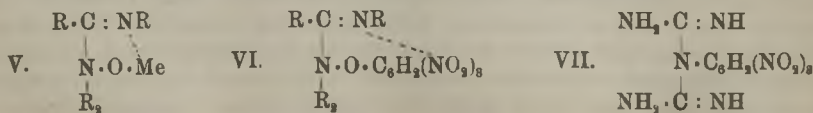
E. Léger, Über das Trichlorphenol OH (1), Cl (2,4,6) und seine Umwandlung in chlorierte Chinone. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 578—82. 20/5. — C. 1908. I. 1776.) DÜSTERBEHN.

H. Ley, Über auffällige Fluorescenzerscheinungen bei Pikrylverbindungen. Analog dem 1,2-Diphenyl-3-benzoyloxyamidin, welches durch Einführung eines Pikrylrestes äußerst starkes Fluorescenzvermögen erlangt, bilden auch andere Imidbasen, die zu den Oxyamidinen (I) in gewisser Beziehung stehen, lebhaft fluorescierende Pikrylverb. Es sind dieses die Biguanidine (II), die Derivate des Guanylformamidids III. und, unter Umständen, des Biformamidids IV. Da diese basischen Verb. mit



gewissen Schwermetallen als innere Metallkomplexsalze aufzufassende, abnorm farbige Salze erzeugen, so könnten in den Pikrylverb. diesen Metallsalzen vergleichbare Verb. vorliegen (vgl. V. und VI.).

Zur Charakteristik der auffälligen Fluorescenz bei Nitrokörpern hat Vf. den Oxyamidinpikryläther, das freie Oxyamidin und das Pikrylchlorid in bezug auf ihr Absorptionsspektrum verglichen (wegen des nahen Zusammenhangs zwischen Fluorescenz und selektiver Absorption). Die Ergebnisse der Unterss., bei denen für das Sichtbare wie für Ultraviolett 0,0001-n. Lsgg. in Chlf. zur Anwendung kamen, sind nach BALY u. DESCH in einer Fig. als Kurven wiedergegeben. Pikrylchlorid besitzt nur kontinuierliche Absorption, Oxyamidin zeigt schwache Andeutung eines Bandes, während der Pikryläther durch zwei Bänder charakterisiert ist. Daß allein der Benzolkern der Pikrylgruppe Träger der Fluorescenz ist, beweist das nur einen einzigen Kern enthaltende Pikrylbiguanid (VII.). Von ausschlaggebender Bedeutung



für das Zustandekommen sichtbarer Fluorescenz sind die „auxofloren“ Gruppen  $(\text{NH}_2)_2$ , bezw.  $(\text{NH})'$ . — Auch beim Pikryloxyamidin ist die Fluorescenz vom Lösungsmittel abhängig; von stärkster bis zu schwächster Fluorescenz bilden die Solvenzien folgende Reihe: 1. Essigester; 2. Chlf.; 3. Bzl.,  $\text{CCl}_4$ , Aceton,  $\text{CS}_2$ ; 4. Amylalkohol; 5. A.; 6. Methylalkohol. Die häufig beobachtete Zunahme der Fluorescenzstärke bei den Alkoholen mit wachsendem Molekulargewicht zeigt sich auch hier.

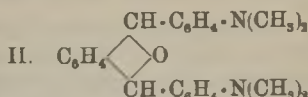
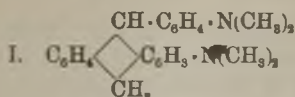
Das Experimentelle wurde teilweise gemeinschaftlich mit F. Müller und P. Krafft bearbeitet. — Versetzt man die grün fluoreszierende Lsg. von *Pikryl-1,2-diphenyl-3-benzoyloxyamidin* in Chlf. mit Lg., so scheiden sich leuchtend gelbe, verfilzte Nadeln ab; F. ca. 110°. Das gleiche Prod., dessen Zus.  $(\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_6)_{13}\text{CHCl}_3$  oder  $(\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_6)_{14}\text{CHCl}_3$  ist, erhält man auch durch Verdunstenlassen der Chlf.-Lsg. Selbst bei mehrwöchigem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entweicht das Chlf. nicht vollständig; beim Kochen der gelben Substanz mit A. wird der ursprüngliche, orange-farbige Ester zurückgebildet. — Das braunrote Pikrylsuccinimid liefert gleichfalls eine gelbe Form (POHL). — Zum Vergleich der Fluorescenz in den verschiedenen Lösungsmitteln diente der Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4473; C. 1908. I. 1. beschriebene App.; die Absorption im sichtbaren Teil wurde in subjektiver Weise mit Hilfe eines KRÜSSschen Spektroskops ausgeführt. Die Ergebnisse der Unterss. sind in Tabellen zusammengestellt. — Durch Erwärmen molekularer Mengen Phenylbiguanidchlorhydrat, Natriumäthylat und Pikrylchlorid in A. erhält man *Pikrylphenylbiguanid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ ; bronzeglänzende, braunrote Krystalle; F. 205°; verhältnismäßig ll. in Aceton; weniger in A. und Essigester; unl. in Chlf.; die rotgelben Lsgg., besonders die in Aceton, fluorescieren gelbgrün. —  $\beta$ -*Diphenylbiguanid*, wie auch *Biguanid* geben ebenfalls fluoreszierende Pikrylverb.; Anhäufung von Phenylgruppen im Mol. dieser Verb. verschiebt die Farbe des Fluorescenzlichtes von rein grün (Pikrylbiguanid) bis gelb, resp. grüngelb (Pikryldiphenylbiguanid). — Das aus 2,4,5-Triphenylguanilylamidid u. Pikrylchlorid in A. erhaltene *Pikryl-2,4,5-triphenylguanilylamidid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , bildet metallisch glänzende, rote Nadeln; F. 182°; ll. in Aceton; weniger in A. u. Essigester; die roten Lsgg. fluorescieren intensiv gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1637—44. 23/5. [25/4.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

H. Cousin, *Einwirkung von Chlor auf Dithymol. Chlorderivate des Dithymols.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 465—69. 16/5.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 582—85. 20/5. — C. 1908. I. 1696.)  
DÜSTERBEHN.

H. Cousin und H. Hérissey, *Über die Darstellung von Dithymol; Einwirkung von Brom auf diese Verbindung.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 586—90. 20/5. — C. 1908. I. 1388.)  
DÜSTERBEHN.

A. Guyot und P. Pignet, *Beitrag zur Kenntnis der Aminoderivate des o-Dibenzoylbenzols.* Durch Kondensation von Dimethylanilin mit Dimethylaminobenzylbenzoesäurechlorid in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  entsteht in einer Ausbeute von 60—70% *Tetramethyldiamino-o-benzoylbenzylbenzol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , blaßgelbe Nadeln, F. 133°, sd. im Vakuum unzers., reagiert mit Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid nicht. Wird durch  $\text{HNO}_3$  in Ez.-Lsg. in der Kälte in ein *Trinitroderivat*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_6$ , gelbe Prismen, F. 174°, verwandelt, durch  $\text{Na}$ -Amalgam zu *Tetramethyldiamino-o-benzohydrilbenzylbenzol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , farblose, stark lichtbrechende, an der Luft sich rasch bräunende Prismen, F. unscharf 98°, reduziert. Letzterer Körper geht unter der Einw. von Zn und  $\text{HCl}$  in *Tetramethyldiamino-o-dibenzyl-*

benzol,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , weiße Nadeln, F.  $90^\circ$ , über. In Berührung mit k., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet das Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzylbenzol unter Verlust von 1 Mol. W. *Tetramethyldiamino-2,13-phenyl-9-dihydroanthracen*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (I), weiße Nadeln, F.  $168^\circ$ , welches durch Chloranil in Benzollsg. zu *Tetramethyldiamino-2,13-phenyl-9-anthracen*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , gelbe Nadeln, F.  $184^\circ$ , l. in den meisten Lösungsmitteln mit schöner, grüner Fluorescenz, oxydiert wird.



Tetramethyldiamino-o-benzoylbenzylbenzol liefert bei der Oxydation mittels Chloranil in Benzollsg. *Tetramethyldiamino-o-dibenzoylbenzol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , blaßgelbe Prismen, F.  $207^\circ$ , l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit intensiv fuchsinroter Farbe. *Monophenylhydrazon*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ , gelbe Krystalle, F.  $194^\circ$ . *Diozim*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ , farblose Krystalle, F.  $230^\circ$  unter Zers. *Phthalazin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_4$ , kanariengelbe Prismen, F.  $281^\circ$ , l. in Eg. mit blutroter Farbe. Durch Einw. alkal. Reduktionsmittel wird das Tetramethyldiaminobenzoylbenzol in *Tetramethyldiamino-o-dibenzhydrylbenzol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , weiße Krystalle, F.  $124^\circ$ , verwandelt, welches seinerseits durch  $\text{POCl}_3$  unter Abspaltung von 1 Mol. W. in *Tetramethyldiaminodiphenyl- $\alpha,\alpha'$ -benzo- $\beta,\beta'$ -dihydro- $\alpha,\alpha'$ -furfuran* (II), F.  $145^\circ$ , übergeführt wird.

Ersetzt man in der eingangs erwähnten Kondensation das Dimethylanilin durch Diäthylanilin, so gelangt man zu folgenden Verb. *Diäthylidimethyldiamino-o-benzoylbenzylbenzol*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , weiße Nadeln, F.  $104^\circ$ . *Trinitroderivat*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_5$ , F.  $125^\circ$ . *Diäthylidimethyldiamino-o-benzhydrylbenzylbenzol*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , farblose, stark lichtbrechende Krystalle, F.  $73^\circ$ . *Diäthylidimethyldiaminodibenzylbenzol*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , F.  $57^\circ$ . *Dihydroanthracenderivat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , F.  $113^\circ$ . *Anthracenderivat*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , F.  $132^\circ$ . *Diäthylidimethyldiamino-o-dibenzoylbenzol*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , F.  $110^\circ$ . *Phthalasin*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_4$ , F.  $189^\circ$ . *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{ON}_4$ , F.  $170^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 984—87. [11/5.\*])

DÜSTERBEHN.

H. A. Sirks, *Studien über die sechs Dinitrobenzoesäuren*. Es wurden die sechs isomeren *Dinitrotoluole*, sowie die entsprechenden *Dinitrobenzoesäuren* und deren Äthylester nach in der Hauptsache bekannten Methoden dargestellt, und von diesen Verb. eine Reihe physikalischer Konstanten ermittelt; insbesondere wurden von den sechs isomeren Dinitrobenzoesäuren elektrische Leitfähigkeit u. Esterifikationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen, und diese Zahlen einer vergleichenden Betrachtung unterzogen. Die wichtigsten Resultate der Arbeit sind in beifolgender Tabelle mitgeteilt, wogegen bezüglich der Darstellungsmethoden der

Dinitrotoluol	3,4	3,5	2,3	2,5	2,6	2,4
E.	58,3°	92,6°	59,3°	50,2°	65,2°	70,1°
D. <sup>111</sup>	1,2594	1,2772	1,2625	1,2820	1,2833	1,2860

Dinitrobenzoesäureäthylester	3,4	3,5	2,3	2,5	2,6	2,4
E.	71,0°	92,9°	88,4°	68,8°	74,7°	40,2°
D. <sup>111</sup>	1,2791	1,2935	1,2825	1,2859	1,2923	1,2858

Dinitrobenzoesäure		3,4	3,5	2,3	2,5	2,6	2,4
E.		163,3 <sup>o</sup>	206,8 <sup>o</sup>	204,1 <sup>o</sup>	179,0 <sup>o</sup>	206,4 <sup>o</sup>	180,9 <sup>o</sup>
$\mu_{25}$	} in $\frac{1}{300}$ -n. wss. Lsg.	161,5	162,5	293	321	355,5	335,5
		$\mu_{40}$	194,5	196	345,5	372	419
$\mu_{25}$	} in $\frac{1}{300}$ -n. alkoh. Lsg.	1,1	1,15	1,75	2,25	2,7	2,9
		$K_{25}$	0,163	0,163	1,44	2,64	8,15
	$K_{40}$	0,171	0,177	1,38	2,16	7,57	3,20
	$\varepsilon_{25}$	0,0086	0,0053	0,0005	0,0003	—	0,0002
	$\varepsilon_{40}$	0,033	0,028	0,0025	0,0027	—	0,0017
	$\varepsilon_{50}$	0,077	0,060	0,0071	0,0076	—	0,0056

$\mu$  = molekulare Leitfähigkeit;  $\varepsilon$  = Esterifikationskonstante.

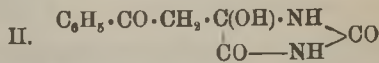
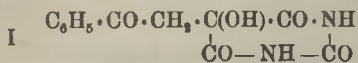
Verbb. im einzelnen u. bezüglich der zusammenfassenden Betrachtung der Ergebnisse auf das Original verwiesen werden muß. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 207—50. 15/5.) HENLE.

Richard Anschütz und Paul Walter, *Über die Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure*. Es ist kürzlich (LIEBIGS Ann. 354. 117; C. 1907. II. 692) gezeigt worden, daß bei der Anlagerung von  $\text{NH}_3$  an Phenylbernsteinsäureanhydrid sich das „Amidyl“ mit demjenigen Carbonyl verbindet, das in der freien Phenylbernsteinsäure dem schwächeren Carboxyl angehört. Nun ist LÜTTGEN (Inaug.-Diss., Bonn 1899) in seiner Arbeit: „Über die Anlagerung von Blausäure an Benzalmalonsäureester und über die Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Cyanmalonsäureester“ zu dem umgekehrten Ergebnis gekommen. Er erhielt aus Phenylbernsteinsäureanhydrid mit  $\text{NH}_3$  in geringer Menge eine Amidsäure, deren Konstitution er zweifellos als die einer  $\alpha$ -Amid- $\beta$ -säure feststellte. Die Vf. haben daher ihre Vers. wiederholt und gefunden, daß in der Tat beide isomeren SS. nebeneinander entstehen, obwohl das Amidyl hauptsächlich an das Carbonyl des schwächeren Carboxyls tritt.

Aus Phenylcyanpropionsäureäthylester mit 3 Tln. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde Phenylsuccin- $\alpha$ -amid- $\beta$ -säureäthylester von der Konstitution  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CONH}_2) - \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  dargestellt. Der F. wurde zu  $173^\circ$  gefunden. Dann wurde das Ag-Salz der aus Phenylbernsteinsäureanhydrid durch  $\text{NH}_3$ -Anlagerung erhaltenen Phenylsuccinamidsäure mit Jodäthyl in den Ester übergeführt. Durch Umkrystallisieren wurde Phenylbernstein- $\alpha$ -amid- $\beta$ -säureäthylester vom F.  $173^\circ$  isoliert. In den Mutterlaugen fand sich als Hauptprod. der Rk. Phenylbernstein- $\beta$ -amid- $\alpha$ -säureäthylester vom F. 148— $150^\circ$ . Dann wurde die Phenylsuccinamidsäure gleicher Herkunft analog mit Jodmethyl verestert. Auch hier konnten beide isomere Ester isoliert werden. — Phenylbernstein- $\alpha$ -amid- $\beta$ -säuremethylester, wl. in Ä., F.  $145^\circ$ . — Phenylbernstein- $\beta$ -amid- $\alpha$ -säuremethylester (das Hauptprod. der Rk.), ll. in Ä., F.  $119^\circ$ . (LIEBIGS Ann. 361. 73—78. 22/5. [1/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

O. Kühling, *Über Phenacyldialursäure, -tartronursäure und -isohydantoinensäure*. Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3003; C. 1905. II. 1240) gezeigt hat, geht die Phenacyldialursäure (I.) bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN in eine Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$  über, in der nach der früheren Annahme die Phenacyllallantursäure (II.) vorliegen konnte. Die Unters. des Entstehungsvorganges dieser Verb. hat nun ergeben, daß sie nicht der früher angenommenen Formel, sondern der zwei H-Atome mehr enthaltenden  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$  entspricht. — Schüttelt man die Phenacyldialursäure, welche sich zwar, wie früher angegeben, in verd. kohlensauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur unverändert l., aber bei längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lsg. zers. wird, mit  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalg. unter schwachem Erwärmen,

so scheidet sich beim Ansäuern der Lsg. ein Nd. aus, der nach dem Waschen mit Aceton und Ä. analysenrein ist. Er erweist sich als die *Phenacyltartronsäure*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , und zeigt beim Erhitzen annähernd das Verhalten des mittels Alkalien und Benzoylchlorid gewonnenen, nicht getrockneten Reaktionsprod. Erst aus dieser Säure entsteht der früher als Phenacyllallantursäure bezeichnete Körper beim Kochen ihrer Lsgg. in W. oder zweckmäßiger in Aceton. Dieser Verb.  $C_{11}H_{11}O_4N_2$ , die sich aus der Phenacyltartronsäure durch  $CO_2$ -Abspaltung bildet, kommt die Zus.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  zu; sie wird als *Phenacylisohydantoinensäure* bezeichnet.



*Phenacyldialursäure* (I.). Krystallisiert mit 1 Mol. W., das bei  $100^\circ$  entweicht; gibt in alkoh. Lsg. mit alkoh. Na-Äthylat im Gegensatz zu der Phenacyltartronsäure u. -isohydantoinensäure sofort einen weißen, amorphen Nd. Liefert bei längerem Erhitzen mit Sodalg. unter  $NH_3$ -Abspaltung einen wl., blauvioletten Farbstoff. Wird durch Ätzalkalien bei gewöhnlicher Temperatur zerstört. Geht beim 4 bis 5-stünd. Kochen seiner wss. Lsg. in ein Prod. über, das beim Umkrystallisieren aus Aceton die Phenacylisohydantoinensäure gibt. Bei längerem Kochen entsteht in geringer Menge ein Farbstoff, der auch beim Erhitzen der S. mit W. im Rohr auf  $150^\circ$  erhalten wird. —  $Ag_2 \cdot C_{11}H_9O_5N_2$ . Gelatinös. — Die bereits früher beschriebene *Acetylverb.* wird zweckmäßig aus der Säure durch Acetanhydrid in Ggw. einiger Tropfen konz.  $H_2SO_4$  dargestellt; im F. liegt bei  $236 - 237^\circ$ ; die frühere, um  $10^\circ$  niedrigere Angabe ist zu berichtigen. — *Phenacyltartronsäure*. Nadeln; schmilzt bei  $144 - 145^\circ$  unter Gasentw., wird dann wieder halfest und zers. sich schließlich bei  $159 - 160^\circ$ , wl. in k. W., A. und Aceton, reichlicher in der Wärme, unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg.; l. in der äquivalenten Menge  $\frac{1}{10}$ -n.  $Na_2CO_3$ -Lsg.; zers. sich leicht beim Vers., sie umzukrystallisieren. —  $Pb(C_{11}H_{11}O_5N_2)_2$ . Nadelförmige Prismen. —  $Ag \cdot C_{11}H_{11}O_5N_2$ . Gelatinöser Nd. —  $Na_2 \cdot C_{11}H_9O_5N_2$ , aus der S. in A. durch die 3-fach molekulare Menge von Na-Äthylatlg. Flockiger Nd. — *Phenacylisohydantoinensäure*. Blättchen aus Aceton, schm. bei  $161 - 162^\circ$  unter Gasentw., zll. in sd. W., zwl. in k. A.; fast unl. in Ä., Lg., Bzl., Chlf., wl. in Aceton, l. in wss. Alkalien; wird aus alkoh. Lsg. durch Na-Äthylatlg. nicht gefällt; wird von Acetanhydrid auch in Ggw. von konz.  $H_2SO_4$  nicht vollständig gelöst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1658—64. 23/5. [6/5.] Berlin. Techn. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Houben und Hans R. Arnold, *Über Chlormethylsulfat*. II. Mitteilung. *Einwirkung auf Aminogruppen*. Das aus Chlordimethyläther und  $SO_2$  darstellbare *Chlordimethylsulfat*,  $CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$  (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4306; C. 1908. I. 17), sollte an Stelle des in freier Form nicht erhaltlichen Methylchlorhydrins,  $HO \cdot CH_2 \cdot Cl$ , zur Einführung von Chlormethylgruppen in organische Verbb. Verwendung finden; Vf. haben deshalb sein Verhalten gegen Aminosäuren und Amine untersucht. Hierbei zeigte es sich, daß die Chlormethylgruppe in den Ammoniakrest eintritt und *methylschwefelsaure Salze monochlormethylierter Amine* entstehen:  $R \cdot NH_2 + CH_2Cl \cdot SO_2 \cdot CH_3 = R \cdot NH \cdot CH_2Cl, HSO_4 \cdot CH_3$ .

Die aus diesen Salzen durch Zerlegung mit Alkalien zu gewinnenden freien Basen sind jedoch sehr leicht veränderlich, indem sie entweder sogleich  $HCl$  verlieren unter B. von (polymeren) *Methylenbasen*,  $(R \cdot N : CH_2)_x$ , oder sich mit einem zweiten Mol. Amin zu *alkylierten Methylendiaminen*,  $R \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R$ , umsetzen. Das Chlormethylsulfat wirkt demnach im wesentlichen wie freier Formaldehyd, bezw. Methylal, Trioxymethylen und ähnliche Formaldehydderivate, die man an-

wendet, wenn die Ggw. von W. im reagierenden Gemisch vermieden werden soll, hat aber vor den letztgenannten Verbb. den Vorteil größerer Reaktivität und höheren Kp.; dazu kommt noch, daß die Prodd. sich häufig in Form von unl. Salzen ausscheiden und so weiterer unerwünschter Veränderung entzogen werden.

Leitet man in eine stark gekühlte absol.-äth. Lsg. des Chlordimethylsulfats trockenes  $NH_3$ -Gas ein, so scheidet sich ein aus *Hexamethylentetramin*, *Methylenaminchlorhydrat* und Ammoniumsulfat bestehender Nd. aus. — Mit *Anthranilsäure* bildet sich in k. Ä. ein weißer Nd., der vermutlich das *methylschwefelsaure Salz der N-Chlormethylantranilsäure* ist, aber leicht HCl verliert und in das Salz der *Methylenantranilsäure* übergeht. Letztere stellt man am besten durch Zufügen von Chlordimethylsulfat zu einer Eg.-Lsg. der Anthranilsäure und 20 Minuten langes Erwärmen dar; hierbei entsteht ein gelber Nd., dessen Menge sich noch vermehrt, wenn man die obere hellgelbe Schicht des Reaktionsgemisches mit absol. Ä. vermischt. Der Nd. wird aus seiner orangefarbenen Lsg. in verd. HCl durch Na-Acetat wieder gefällt, getrocknet und dann mittels Ä. von etwa beigemengter Anthranilsäure befreit. Goldgelbes Pulver aus wenig k. Pyridin + Ä.; färbt sich bei  $190^\circ$  dunkel und geht bei  $210^\circ$  in eine rotbraune Fl. über; wl. in Alkoholen, fast unl. in Ä., Lg., Bzl.; l. in Basen und SS. Die wahrscheinlich sehr hochmolekulare *polymere Methylenantranilsäure*,  $(CH_2 : N \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_x$ , bildet ein hellgrünes, flockiges Cu-, ein weißgrünes Ferro- und ein dunkelbraunes Ferrisalz, die sämtlich in W. unl. sind. Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. oder besser beim Überleiten des Gases über die fein verteilte feste Substanz entsteht ein gelbes, leicht Chlorwasserstoff abspaltendes Prod., von welchem noch fraglich ist, ob in ihm eine *polymere Chlormethylantranilsäure* oder aber das Chlorhydrat der Methylenverb. vorliegt. — Zur Umwandlung in *ω-Cyanmethylantranilsäure* nimmt man die frisch bereitete Methylenantranilsäure in verd. HCl auf und fügt K-Cyanid hinzu; das bei  $181^\circ$  schm. Prod. erwies sich identisch mit dem aus Anthranilsäure, Formaldehyd und KCN dargestellten (MEHNER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 63. 243; C. 1901. I. 1319. — ERDMANN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 63. 387; C. 1901. II. 348. — LEONHARDT & Co., DEP. 117924; C. 1901. I. 486). — Die Ausbeute an *polymerer p-Methylenaminobenzoesäure*,  $(C_6H_4O_2N)_x$ , aus p-Aminobenzoesäure u. Chlordimethylsulfat in Eg. betrug 64%; die ebenfalls amorphe S. färbt sich bei  $220^\circ$  dunkel und ist bei  $250^\circ$  völlig zers.; HCl absorbiert sie unter B. einer braunen, an der Luft zerfließenden Substanz. — Die *p-Cyanmethylenaminobenzoesäure*,  $C_6H_4O_2N_2$ , stellten Vf. aus p-Aminobenzoesäure, Formaldehyd u. Blausäure, wie auch aus p-Methylenaminobenzoesäure + HCN dar; in ersterem Fall traten als Nebenprod. bei  $225^\circ$  schm. Nadeln auf, in letzterem war die Ausbeute sehr gering. Die S.  $CN \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  scheidet sich aus Aceton als Krystallpulver aus, das sich bei  $170^\circ$  bräunt und bei  $177^\circ$  unter Zers. schm. — Die Ausbeute an reiner, aus m-Aminobenzoesäure und  $CH_3 \cdot SO_4 \cdot CH_2Cl$  in Eg. gewonnener *polymerer m-Methylenaminobenzoesäure* betrug nur 40%; gelbbraunes Pulver aus Pyridin + Ä.; färbt sich gegen  $240^\circ$  dunkel und zers. sich bei  $260^\circ$ ; l. in SS. und Basen; wl. in W., Formaldehydlsg., h. Alkoholen; Lsg. in konz. HCl dunkelgelb; beim Überleiten von HCl-Gas über die feste S. bildet sich ein unbeständiges, zerfließliches, rotbraunes Prod. — Die *m-Cyanmethylenaminobenzoesäure* wurde aus m-Aminobenzoesäure, Formaldehyd und Blausäure mit guter, aus der polymeren Methylenverb. und HCN mit nur kleiner Ausbeute gewonnen; schwach gelbbraune Blättchen aus 30%ig. Ä.; F.  $193^\circ$ ; l. in h. W., Ä., Bzl., Aceton. — Durch Kochen von N-Methylantranilsäure mit Chlordimethylsulfat in Eg. erhält man unter Entw. von HCl ein vermutlich die *Methylen-bis-N-methylantranilsäure*,  $CH_2[N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot COOH]_2$ , darstellendes amorphes, in SS., Basen, Ä., Chlf. und w. Aceton l. Prod. — Auch die aus Chlordimethylsulfat und Anthranilsäuremethylester in Eg. erhaltene Verb. war

nur schlecht charakterisiert; sie läßt sich aus Pyridin durch  $\text{Ä.}$  als gelbes Pulver fällen, bräunt sich bei  $118^\circ$  und zers. sich bei  $130\text{--}143^\circ$ ; vermutlich stellt sie in der Hauptsache den polymeren *Methylenanthranilsäureester* dar, denn die Reduktion mit Zink und Salzsäure lieferte neben kleinen Mengen *N-Methylenanthranilsäure* vorwiegend polymere *Methylenanthranilsäure*.

Das aus *Chlormethyl-diäthylamin*,  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , bestehende primäre Prod. der Rk. zwischen Chlordimethylsulfat und *Diäthylamin* läßt sich nur schwer und auch nur in geringer Quantität als Platinsalz isolieren; dunkelorange, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche und stets etwas nach Formaldehyd riechende Nadeln, die sich beim Umlösen aus selbst völlig absol. A. partiell in Diäthylaminplatinchlorid verwandeln. — Das *Tetraäthylmethylen-diamin*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ist dagegen leicht zu erhalten, wenn man eine äth. Diäthylaminlg. mit Chlordimethylsulfat versetzt; die freie, bei  $168^\circ$  sd. Base besitzt einen unerträglichen Geruch; das Chlorhydrat (Nadeln) zerfließt sofort an der Luft; das Pt-Salz (gelbe Blättchen) ist aus A. umkristallisierbar, zers. sich aber in Berührung mit h. W. oder SS. sofort in Formaldehyd und Diäthylamin. — Anilin schied aus einer äth. Chlordimethylsulfatlg. das Sulfat des *N,N'-Diphenylmethylen-diamins*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , ab; gelbliche, verfilzte Nadeln aus A., F.  $222\text{--}225^\circ$  unter Zers. Durch Zerlegen dieses Salzes mit alkoh.-wss. KOH erhält man, neben geringen Mengen *Anhydroformaldehydanilin* vom F.  $139^\circ$ , die in A. und  $\text{Ä.}$  l., sich in ersterem Solvens aber beim Erwärmen zers. freie Base; dieselbe siedet bei  $208\text{--}209^\circ$  unter Zers. und zerfällt beim Erwärmen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Formaldehyd und Anilin. — Beim Zufügen von Chlordimethylsulfat zu einer äth. *Diphenylaminlg.* fällt ein weißer, allmählich grün, zuletzt blau werdender Nd. aus; durch Umlösen aus Lg. wird das *Tetraphenylmethylen-diamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , zwar als farblose Krystallmasse gewonnen, es ist aber äußerst unbeständig und bläut sich nach kurzer Zeit wieder; F.  $82\text{--}85^\circ$ ; l. in A., Chlf.,  $\text{Ä.}$  Bzl.; wird aus der Lsg. in konz. SS. durch W. unzers. gefällt, spaltet sich aber beim Erwärmen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{CH}_2\text{O}$ ; mit salpetriger S. entsteht ein dunkelgrünes Öl. — *Diäthyl-diphenylmethylen-diamin*,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ , aus *N-Äthylanilin* und  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_4\cdot\text{CH}_3$ , in  $\text{Ä.}$  zu 80% erhalten; mkr. Blättchen aus Aceton; F.  $145^\circ$ ; ll. in A., zwl. in  $\text{Ä.}$ , W.; durch Kochen mit verd. SS. in Äthylanilin und Formaldehyd spaltbar. — Beim Vermischen einer äth. *p-Bromanilinlg.* mit Chlordimethylsulfat scheidet sich das Sulfat des *Methylen-bis-p-bromanilins*,  $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , als sich allmählich rötlich färbender körniger Nd. aus; rhombische Tafeln aus A. und Aceton; zerfließt beim Stehen an der Luft. Die freie Base kristallisiert aus Lg. in Blättchen; F.  $181^\circ$  unter Zers.; wl. in W., leichter in A.,  $\text{Ä.}$ ; ll. in Bzl., Chlf. — *Methylen-bis-m-bromanilin*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}_2$ , aus *m-Bromanilin* und Chlordimethylsulfat; bräunlichweiße Blättchen aus Lg.; F.  $135^\circ$ ; l. in  $\text{Ä.}$ , Bzl., Chlf. — Sulfat. Blättchen aus Aceton oder A. — *Methylen-bis-nitro-(2)-toluidin-(1,4)*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}]_2\text{CH}_2$ , aus *o-Nitro-p-toluidin* und  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_4\cdot\text{CH}_3$  in  $\text{Ä.}$ ; Ausbeute 80%; braune Nadeln aus Aceton oder besser Eg.; F.  $207^\circ$ ; unl. in W., A.,  $\text{Ä.}$  — Sulfat. Gelblichweiße Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1565—80. 23/5. [24/4.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

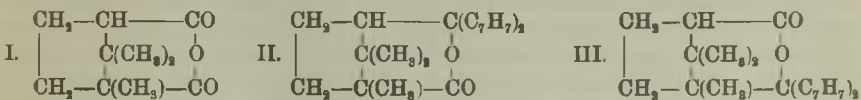
STELZNER.

J. Houben u. Arnold Hahn, *Über die verschiedenartige Umsetsung von Dicarbonsäureanhydriden mit Organomagnesiumverbindungen*. Die Veröffentlichung KOMPAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1039; C. 1908. I. 1693) über die Einw. von  $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$  auf Camphersäureanhydrid (I.) veranlaßt Vff. zur Mitteilung, daß auch sie das Verhalten von Dicarbonsäureanhydriden gegen Alkylmagnesiumsalze genauer studiert haben, und zwar besonders im Hinblick auf die noch unerklärten reduzierenden Wirkungen der Organomagnesiumverb., die sich in weniger ausgeprägter



Weise bei den Zink- u. Quecksilberalkylen wiederfinden. *Campher-, Phthal-, Naphthal-* u. *Citraconsäureanhydrid* reagierten ziemlich energisch, letzteres sogar explosionsartig, während beim *Bernsteinsäureanhydrid* gewöhnlich erst nach mehreren Monaten die Umsetzung begann. Wurde jedoch das Präparat durch zweimalige Dest. der Bernsteinsäure hergestellt und dann mehrfach aus Chlf. umkristallisiert, bis es den F. 120° zeigte, so trat die Rk. zwar wesentlich rascher ein, sie wurde aber auch in diesem Falle nur dann einigermaßen vollständig, wenn man das Gemisch nach möglichster Entfernung des Ä. mit sd. Toluol behandelte. Lactone (vgl. BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 735; **38**. 240; **41**. 503; C. **1904**. I. 1078; **1905**. I. 519; **1908**. I. 1183; HOUBEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 489; C. **1904**. I. 804) entstanden hierbei nicht, vielmehr wurden stets beide „Oxo“-Sauerstoffatome durch je 2 Alkyle ersetzt; es hat also die primär entstehende COOMgJ-Gruppe ähnlich wie COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit R·MgHlg weiterreagiert, wie dies nach HOUBEN (Chem.-Ztg. **29**. 667; C. **1905**. II. 765) auch in anderen Fällen möglich ist, sobald die betreffende Verb. sich in Ä. l. — Beim *Camphersäureanhydrid* geht die Rk. leichter und glatter vor sich; in dieses Anhydrid treten aber immer höchstens zwei, manchmal auch nur ein Alkyl ein; bei der von Vff. bisher am eingehendsten untersuchten *Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid* wurden zwei isomere *Dibenzylcampholide* (II. und III.) gewonnen, die auch zwei verschiedene *Dibenzylcampholsäuren* gaben; wie diese Formeln auf die beiden Lactone zu verteilen sind, wollen Vff. später auf Grund der Rk. zwischen Ortho- u. Allocamphersäuremonoalkylestern mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·MgCl entscheiden.

Aus dem wie angegeben gereinigten *Bernsteinsäureanhydrid* und *Phenylmagnesiumchlorid* wurden, neben einem zähen, gelben Öl, 26% der Theorie an *Tetraphenylbutandiol*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OH)C·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, erhalten, das aus Aceton in bei 205—206° schm., in A., Ä., Chlf. wl. Nadeln (vergl. auch DILTHEY, LAST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2639; C. **1904**. II. 529) kristallisierte. — Etwa ebenso groß war die Ausbeute an *Tetraethylbutandiol*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)C·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(OH)(CH<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus Bernsteinsäureanhydrid u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·MgCl; die öligen Nebenprodd. enthielten wahrscheinlich ungesättigte KW-stoffe u. benzylierte Hydrofuran. Das neue Glykol schied sich aus A. in Nadeln ab, die — ebenso wie das Phenylderivat — sich mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot färbten; F. 129°; wl. in A., Ä., Chlf. — Mit *Äthylmagnesiumbromid* lieferte das Bernsteinsäureanhydrid ein goldgelbes, angenehm riechendes Öl, das ein *Tetraäthylhydrofuran*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O, sein dürfte, aber auch nach wiederholtem Fraktionieren nicht konstant siedete (Kp.<sub>11</sub> 80—120°). — Das aus *Camphersäureanhydrid* (I.) u. Benzylmagnesiumchlorid erhaltene Gemisch von *a*- u. *b*-Dibenzylcampholid (II. u. III.) ließ sich in Form von Na-Salzen der zugehörigen

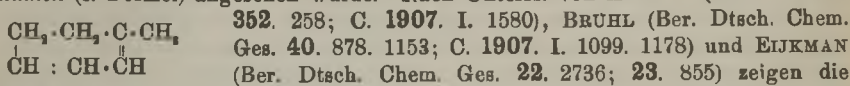


Oxysäuren trennen. Die aus dem wl. Na-Salz abgeschiedene *a*-Dibenzylcampholsäure, HOOC·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>·C(OH)(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, fällt aus A. in Nadelchen aus, den man einen wechselnden Gehalt an Krystall-A. durch vorsichtiges Trocknen im Dampfschrank (wenig über 100° tritt schon partielle Lactonisierung ein) entziehen kann; F. 177—178°; wl. in W., ll. in organischen Solvenzien; fällt aus Ä., Bzl. und PAe. gelatinös aus; das trockne Pulver ist stark elektrisch. — Ba-Salz, (C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba. Amorph. — Die Umwandlung der *δ*-Oxysäure in das *a*-Dibenzylcampholid, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, gelingt am besten durch Kochen mit Acetylchlorid oder Dest. unter vermindertem Druck; prismatische Krystalle aus A.; F. 118°. — Das in W. leichter l. Na-Salz gab beim Ansäuern einen käsigen Nd., der ein Gemisch von *a*- und *b*-Dibenzylcamphol-

campholsäure, etwas Lacton und Camphersäure war; da die *b*-Säure infolge allzu großer Ähnlichkeit von der Camphersäure nicht zu trennen war, wurde der getrocknete Nd. destilliert, das erhaltene Gemisch von Krystallen und Öl mit Soda gekocht und das Unlösliche aus A. umkrystallisiert. Hierbei schied sich das *b*-Dibenzylcampholid in Nadeln vom F. 114° ab. — In die entsprechende *b*-Dibenzylcampholsäure ging das Lacton erst durch 8-stdg. Kochen mit 12–15% ig. alkoh. KOH über: die freie Oxysäure krystallisiert nur schwer, scheidet sich aber bei längerem Stehen der methylalkoh. Lsg. in sternförmig gruppierten Nadeln vom F. 145° ab; beim Behandeln mit Acetylchlorid liefert sie das *b*-Lacton zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1580–88. 23/5. [28/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

C. HARRIES, *Zur Kenntnis des Dihydrotoluols* ( $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadien). Vor einigen Jahren haben HARRIES und ATKINSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1171; C. 1902. I. 1007) bei der Dest. des phosphorsäuren 1,3-Diamino-1-methylcyclohexans ein Dihydrotoluol erhalten, als dessen Hauptbestandteil das  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadien (s. Formel) angesehen wurde. Nach Unterss. von AUWERS (LIEBIG'S Ann.

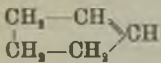


refraktometrischen Werte bei KW-stoffen mit konjugierten Doppelbindungen eine Exaltation. KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2362; C. 1907. II. 333) hat nun darauf hingewiesen, daß die von HARRIES u. ATKINSON für die Molekularrefraktion gefundenen Werte sehr genau mit dem theoretisch berechneten übereinstimmen. Das Dihydrotoluol könne daher eine andere Zus. als die des  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexans haben oder die Konstanten für D. und Brechungsindex seien nicht genau genug ermittelt worden. Diese Einwendungen haben den Vf. veranlaßt das Dihydrotoluol von neuen darzustellen u. die Messungen zu wiederholen. — Der nach dem früher angegebenen Verf. dargestellte KW-stoff von Kp.<sub>770</sub> 108–112° wurde in drei Fraktionen (Kp. 108–109,5°, 100–110,5°, 111–112°) zerlegt. Der mittlere Anteil, die Hauptmenge, zeigte die Zus. C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>. Alle drei Fraktionen lieferten den gleichen Brechungsindex. Es wurde gefunden D.<sub>D</sub><sup>20</sup> 0,8352; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,47628; daraus Mol.-Refraktion. Gef. 31,72; Ber. 31,43. Es läßt sich also eine Exaltation konstatieren. Der Wert für D. war früher nicht genau genug ermittelt worden. — Die im Vergleich mit den Befunden bei anderen KW-stoffen mit konjugierten Doppelbindungen hier nur geringe Exaltation ließ es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß in dem Dihydrotoluol weniger von dem  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadien enthalten sei, als bisher angenommen wurde und ein anderes Isomeres mit nicht konjugierten Bindungen den Hauptbestandteil ausmache. Die Zus. des Dihydrotoluols wurde durch sein Verhalten bei der Bromierung und Ozonisierung festgestellt und gefunden, daß es entsprechend der früheren Annahme zu mindestens 70% aus einem KW-stoff mit konjugierten Doppelbindungen besteht. Die Konstanten für das reine  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadien bedürfen daher einer Korrektur. — Bei der Bromierung des KW-stoffs mit Br in Eg. wird ein hellgelbes Öl erhalten, daß sich beim Stehen dunkel färbt und verharzt. Aus den bei seiner Analyse erhaltenen Werten berechnet sich, unter der Voraussetzung, daß KW-stoffe mit konjugierten Doppelbindungen 2 Atome Br addieren, ein Gehalt von 75% an  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadien. — Bei der Einw. von Ozon auf das Dihydrotoluol in Hexan wird ein gallertiges, nur in Essigester l. Prod. von Ozonidcharakter erhalten. Nach seiner Analyse liegt ein Gemisch von ca. 68% eines Monozonids C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> mit ca. 32% eines Diazonids C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> vor, von denen ersteres dem  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadien, das letztere dem Isomeren angehört. Mit dieser Anschauung steht auch das Verhalten des Ozonids beim Erhitzen mit W. in Einklang, indem es mit W. sich nur schwer zersetzen ließ und hierbei

größtenteils verharzte, ein Aldehyd (Lävulinaldehyd?), der hierbei aus dem Diazonid hätte entstehen müssen, sich nur in sehr geringer Menge nachweisen ließ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1698—1701. 23/5. [30/4.]. Kiel. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

C. Harries und Ludwig Tank, *Über die Aufspaltung des Cyclopentens zum Halbaldehyd der Glutarsäure, bzw. zum Glutardialdehyd*. Die Beständigkeit der verschiedenen Ringsysteme gegen Ozon kann durch die quantitative Best. der Zerstellungsprodd. ihrer Ozonide durch W. u. die Messung der Geschwindigkeit dieses Zerfalls bestimmt werden. Die Unterss., über die später berichtet werden soll, ergaben ein sehr abweichendes Verhalten von Cyclopenten u. Cyclohexen (HARRIES, NERESHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2846; C. 1906. II. 1423), obgleich nach der BAEYERschen Spannungstheorie bei diesen KW-stoffen große Übereinstimmung erwartet werden sollte. Das Cyclohexen besitzt größere Verwandtschaft zum Cyclohepten als zum Cyclopenten. Das Cyclopenten gibt ein Ozonid von n. Zus.,  $C_6H_8O_3$ , welches durch W. in Glutardialdehyd, Glutarsäure und hauptsächlich in den Halbaldehyd der Glutarsäure gespalten wird. Von dem Cyclopentenozonid verschieden verhalten sich das Cyclohexenozonid und das Cycloheptenozonid, die ihrerseits in vielen Beziehungen übereinstimmen. Letztere bilden analog zusammengesetzte Ozonide, die wl. sind und sich mit W. schwer spalten. — Die Eigenschaften des Glutardialdehyds zeigen Ähnlichkeit mit denen des Succinaldehyds einerseits und mit denen des Adipinaldehyds andererseits. — Das Hauptprod. der Aufspaltung des Cyclopentans, der Halbaldehyd der Glutarsäure, konnte eingehender untersucht werden, insbesondere bei der optischen Prüfung nach BRÜHL als Aldehydsäure charakterisiert werden.

Das *Cyclopenten* (siehe Formel) wird durch Dest. des Cyclopentanolis über  $P_2O_5$  erhalten;  $D_4^{14}$  0,7754;  $n_D^{14}$  = 1,4208. — Dieser KW-stoff gibt bei der Ozonisierung in der 30—40-fachen Menge Hexan das *Cyclopentenozonid*,  $C_6H_8O_3$ , als farblosen Sirup; ll. in Essigester, Chlf.,  $CCl_4$ , wl. in Ä., fast unl. in Hexan, PAe. u. A.; zeigt die Ozonid-rkk. Das Ozonid wird durch W. unter B. von  $H_2O_2$  zers.; die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Wärme. — Bei 2-stg. Kochen mit W. wurde das Ozonid völlig gespalten; zur Isolierung der Spaltungsprodd. wurden die erhaltenen Lsgg. bei 25—30° unter 11—12 mm Druck eingedampft und das restierende Öl unter 10 mm fraktioniert. Nach wiederholter Fraktionierung wurden 1. ein Öl vom  $Kp_{10}$  70—72°, der Glutardialdehyd, 2. ein Öl vom  $Kp_{10}$  139—140,5°, die Glutaraldehydosäure, und 3. ein Öl vom  $Kp_{10}$  190—195°, die Glutarsäure, erhalten. — Der *monomere Glutardialdehyd*,  $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ , konnte bisher nicht frei von der glasigen Modifikation gewonnen werden; er ist ein dünnflüssiges, farbloses Liquidum, sd. fast unzers. bei 187—189° unter n. Druck;  $Kp_{10}$  71—72°; hat einen dem Succinaldehyd ähnlichen Geruch. Er geht in Ggw. von Spuren von W. in eine gummiartige, „glasige“ Modifikation polymerer Natur über, die sich durch Dest. im Vakuum in die dünnflüssige zurückverwandeln läßt. Er reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte und ist mit Wasserdampf flüchtig. Die monomere Form ist in W. ll., die glasige aber nicht; letztere verwandelt sich beim Kochen mit W. in ein unl. Harz. Der Aldehyd scheint sehr leicht der Autoxydation zu unterliegen. Als einziges festes Derivat wurde das *Bisnitrophenylhydrason* erhalten, das sich aber nicht reinigen ließ, da es beim Umkrystallisieren verharzt; F. 79—80°; sll. in Aceton, ll. in Chlf., Essigester, wl. in Bzl., Eg., A., Ä., unl. in Lg. — Halbaldehyd der *Glutarsäure*, *Pentanal-(5)-säure (I)*,  $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , durch Fraktionieren des Rohprod. vom  $Kp_{11}$  130—145° erhalten. Dickes Öl,  $Kp_9$  136—138°;  $Kp_{760}$  240°; ll. in W., A., Ä., Bzl., Eg., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. in der Wärme; wird durch NaOH verharzt; oxydiert sich



an der Luft zu Glutarsäure;  $D_{16,5}^{16,5}$  1,1657;  $n_D^{16,5} = 1,44973$ . Aus der Mol.-Befr., bezw. Mol.-Dispersion ergibt sich, daß die S. eine Aldehydsäure ist. Aus dem hohen Werte der DE. (23,86) folgt, daß die aldehydischen Eigenschaften überwiegen. — Ag-Salz. Krystallinisch; zers. sich nach kurzer Zeit. — *Ozim*,  $C_6H_9O_3N$ . Nadeln aus h. W.; F. 110—111°. — *Semicarbazon*,  $C_6H_{11}O_3N_3$ . Prismen aus h. W., F. 165—166°. — *p-Nitrophenylhydrazon*,  $C_{11}H_{13}O_4N_3$ . Goldgelbe Prismen aus h. W., F. 148,5°. — Zur Darst. des *Cycloheptens* (*Suberens*),  $C_7H_{12}$  (MARKOWNIKOW, Journ. f. prakt. Ch. [2] 49. 409), wurde durch Dest. des korksäuren Ca zunächst Cycloheptanon gewonnen, dieses durch Na + A. zu Suberol reduziert u. aus dem Alkohol durch Dest. über  $P_2O_5$  der KW-stoff erhalten. — *Cyclohepten*.  $D_{20}^{20}$  0,823;  $n_D^{20} = 1,45301$ . — Beim Ozonisieren des KW-stoffs in  $CCl_4$  entsteht ein sehr zähflüssiges Ozonid (aus Essigester + PAe.), das die Ozonidrk. zeigt, u. dessen Analysenwerte zwischen den Formeln  $C_7H_{11}O_3$  und  $C_7H_{11}O_4$  liegen. In einem Falle wurde ein festes, in Essigester wl. Ozonid gewonnen, dessen Analysenzahlen mit denen der öligen, sirupösen Verb. übereinstimmen. Beide, wahrscheinlich identische Ozonide werden beim Kochen mit W. schwer unter B. von  $H_2O_2$  gespalten. Die Natur der Spaltungsprodd. konnte bisher nicht festgestellt werden. — Bei einer Nachprüfung der Angaben über das *Cyclohexenozonid* hat einer der Vf. (H.) gefunden, daß zwei verschiedene Cyclohexenozonide existieren. Das eine ist fast unl. und schm. bei 115—120°; das zweite, bisher unbekannte, entsteht beim Ozonisieren in Hexan, läßt sich aus A. umkrystallisieren, schm. bei ca. 75° und ist in einigen Lösungsmitteln, wenn auch schwer, löslich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1701—11. 23/5. [30/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**A. M. Clover**, *Die aus verschiedenen, je einem Pflanzenindividuum entstammenden Proben von Manila-Elemiharz erhaltenen Terpene*. Bei der Unters. von *Elemiharz* in Manila wurde beobachtet, daß die Öle, die bei der Dest. der von verschiedenen Händlern stammenden Proben erhalten wurden, verschiedene Zus. zeigten, u. zwar erstreckten sich die Verschiedenheiten sowohl auf die niedrig sd., als auch auf die höher sd. Anteile der Öle. Später wurden zwei frische, angeblich von demselben Baume geerntete Proben Harz untersucht u. gefunden, daß das niedrig sd. Öl der einen Probe aus reinem d-Phellandren, das der anderen aus reinem d-Limonen bestand. Es ist bisher nicht beobachtet worden, daß ein von demselben Pflanzenindividuum stammendes Prod. Verschiedenheiten in der chem. Zus. aufweist. Vf. hat deshalb 21 Proben von *Manila-Elemi* selbst gesammelt u. untersucht. Aus diesen von verschiedenen Individuen von *Canarium luzonicum* stammenden Proben konnten die Terpene *d-Limonen*, *d-Phellandren*, *Terpinen* u. *Terpinolen* in reinem Zustande isoliert u. in einigen Prodd. die Ggw. eines noch unbekanntes Terpens nachgewiesen werden. In den Fällen, wo das Terpenprod. nicht homogen war, konnten gewisse Regelmäßigkeiten ermittelt werden. Aus einzelnen Proben wurden zwei der Konstituenten des hochsiedenden Anteils der Öle in reinem Zustande isoliert. Bei den meisten Proben konnte die Zus. der Gemische ermittelt werden, aus denen die hochsd. Öle bestehen.

Das Öl wurde nicht durch Dest. mit Wasserdampf, sondern durch Dest. im Vakuum gewonnen. Gereinigte Terpene wurden nur aus den bei 10—15 mm Druck bei 125—150° (Ölbadtemperatur) übergehenden Anteilen dargestellt. Bis 200° geht dann die Gesamtmenge der noch vorhandenen Terpene über, aber wenig von den hochsd. Anteilen des Öles. Die letzteren destillieren meist vollkommen zwischen 200 u. 230° über.

Von den aus den 21 Proben gewonnenen *Terpenölen* waren 2 optisch inaktiv, 10 gaben reines *d-Limonen*, während die neun übrigen Terpenöle mehr oder weniger große Mengen von *Phellandren* enthielten. Von den letzteren begannen drei bei

bedeutend niedriger Temperatur zu sieden, als Phellandren. Diese drei Öle sind rechtsdrehend. Ihre physikalischen Konstanten deuten darauf hin, daß sie ein noch unbekanntes Terpen der Limonenreihe enthalten. Eines der sechs übrigen, Phellandren enthaltenden Öle war linksdrehend und bestand hauptsächlich aus *l*-Limonen. Die fünf anderen waren rechtsdrehend, wiesen aber, wahrscheinlich infolge der Ggw. kleiner Mengen von *l*-Limonen, starke Schwankungen im Drehungsvermögen auf. Die Ggw. von *l*-Limonen kann leicht dadurch nachgewiesen werden, daß man die Probe mit einer kleinen Menge *d*-Limonen versetzt und sie im Kältegemisch mit Brom in Amylalkohol und A. behandelt. Bei Ggw. von *l*-Limonen scheiden sich bald Krystalle von *Dipententetrabromid* (F. 124—125°, aus A. u. Essigester) aus.

Von besonderem Interesse ist das Terpenöl aus einer Probe. Dieses bestand unmittelbar nach der Isolierung, wie durch Darst. des Tetrabromids nachgewiesen werden konnte, aus nahezu reinem *Terpinolen*,  $Kp_{760}$  173,5—175°,  $Kp_{37}$  80—81°,  $D_{20}^{30}$  0,8360,  $\alpha_D^{30} + 1,07'$ ,  $n_D^{30}$  1,4701. Beim Stehen veränderte sich dieses Öl spontan und hatte sich nach ca. 1 Monat vollkommen in Dipenten, eine kleine Menge Dextrophellandren und ein noch unbekanntes linksdrehendes Terpen umgewandelt. Dieses *Terpinolen* siedet etwas niedriger, als das von v. BAEYER aus dem Tetrabromid durch Reduktion erhaltene *Terpinolen* ( $Kp_{760}$  183—185°). Das V. von *Terpinolen* in einem Naturprod. ist bisher nicht beobachtet worden.

Die *hochsiedenden Öle* bestehen in der Hauptsache aus einem konstant sd. Prod. ( $Kp_{35}$  165—170°). Die durch zweimalige Dest. im Vakuum gereinigten Fraktionen der verschiedenen Proben unterscheiden sich aber wesentlich in ihren sonstigen Eigenschaften. Sie sind mit einer Ausnahme nur schwach optisch aktiv und zwar meist etwas linksdrehend. Eines der Öle ist aber stark rechtsdrehend und unterscheidet sich auch in allen übrigen Eigenschaften von den anderen Ölen. Dieses Öl scheint eine praktisch reine Substanz von der Zus.  $C_{15}H_{26}O$  zu sein. ( $\alpha_D^{30} + 71'6''$ ,  $D_{20}^{30}$  0,8677,  $n_D^{30}$  1,4757.) Die anderen hochsd. Öle stehen in naher Beziehung zueinander und scheinen ein Gemisch zweier Substanzen in wechselnden Proportionen zu sein.  $D_{20}^{30}$  dieser Öle fällt von 1,0315 bis 0,9461,  $n_D^{30}$  entsprechend von 1,5159 bis 1,4944. Auch die Viskosität steigert sich allmählich u. zwar ist das spez. schwerste Öl leicht beweglich, das spez. leichteste sehr viskös. Die Zus. des spez. schwersten Öles kommt einem *Dioxyterpen*,  $C_{10}H_{14}O_2$ , die des spez. leichtesten einem *Sesquiterpenalkohol*,  $C_{15}H_{26}O$  nahe. Aus diesen beiden Substanzen scheinen die Öle zusammengesetzt zu sein. Daß dieser Sesquiterpenalkohol nicht mit dem Sesquiterpenalkohol des sich abweichend verhaltenden Öles identisch sein kann, ergibt sich aus der Verschiedenheit der optischen Eigenschaften.

*Limonen*. Das Drehungsvermögen einer Anzahl konstant sd. Proben von *d*-Limonen, die Vf. aus Elemiharz isolierte, zeigt so geringe Schwankungen, daß die phys. Konstanten dieser Proben als Kriterium der Reinheit von Limonen benutzt werden können. Vf. fand bei sechs solcher Proben:  $Kp_{760}$  176—177° (176,5 bis 177,5°),  $D_{20}^{30}$  0,8353—0,8371,  $\alpha_D^{30} + 99,9$ —100,8°,  $n_D^{30}$  1,4679—1,4683. Die durchschnittliche Differenz von  $D_{20}^{30}$  u.  $D_{20}^{24}$  betrug bei drei Proben 0,0071. Reines Limonen ist nach Verss. des Vf. eine sehr beständige Substanz. Es kann bei gewöhnlichem Druck wiederholt dest. werden, ohne Veränderungen zu erleiden. Nach 8-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 180—220° unter Luftabschluß stimmte das Destillat in jeder Beziehung mit der ursprünglichen Substanz überein. Nur das Drehungsvermögen war um 0°2' gestiegen.

*$\alpha$ -Phellandren*. SCHREINER (Pharmaceut. Archives 4. 90; C. 1901. II. 544) gibt als F. des  *$\alpha$ -Phellandrennitrits* 120—121°, WALLACH (LIEBIGS ANN. 336. 9; C. 1904. II. 1466) 112—113° an. Vf. fand, daß der F. von der Art des Lösungsmittels beeinflusst wird. Löst man reines  *$\alpha$ -Nitrit* bei 30° in Essigester und kühlt im Kälte-

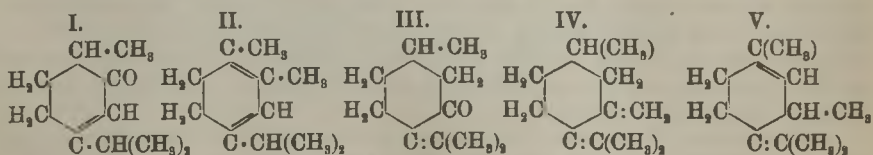
gemisch ab, so zeigt die Verb. den von SCHREINER angegebenen F. Krystallisiert man dann aus h. Essigester um, so wird der F. erniedrigt u. stimmt nun mit dem von WALLACH angegebenen überein. Das niedriger schmelzende Prod. ist nicht unreiner. Das Drehungsvermögen des  $\alpha$ -Nitrits verändert sich sehr schnell beim Stehen der Chlf.-Lsg. Die Veränderung scheint nicht durch eine Umwandlung des Dextro  $\alpha$ -nitrits in das Lävo- $\alpha$ -nitrit veranlaßt zu werden.

Die Angabe von WALLACH (LIEBIGS Ann. 287. 372; C. 95. II. 567), daß Phellandren bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck Veränderungen erleide, fand Vf. bestätigt. Die reinste der vom Vf. untersuchten Proben hatte folgende phys. Konstanten  $Kp_{66,5}$  89,3—90,8°,  $Kp_{760}$  172—173,5°,  $D_{30}$  0,8324,  $D_{20}$  0,8399,  $\alpha_D^{30}$  + 129,8°,  $n_D^{30}$  1,4695. Gegen HCl-Gas verhält sich Phellandren ganz anders als Limonen. Bei der Einw. von trockenem HCl-Gas auf eine Lsg. in trockenem  $CS_2$  scheint bei gewöhnlicher Temperatur ein Hydrochlorid zu entstehen, daß sich aber bei der Dest. unter vermindertem Druck weitgehend zers. Durch Einw. von Brom auf eine im Kältegemisch gekühlte Lsg. von Phellandren in  $CCl_4$  gelang es nicht, ein krystallinisches Bromid zu erhalten. Beim Stehen von Phellandren an der Luft scheiden sich große hexagonale Prismen aus, deren Zus. der Formel  $C_{10}H_{16}O_2$  entspricht. Sie stellen wahrscheinlich ein *Dioxyphellandren* dar. Nadeln (aus Essigester), F. 164,5—165,5°, l. in A., Essigester, wl. in Ä, Chlf., fast unl. in PAe. Diese Verb. und nicht, wie früher angenommen wurde, Amyrin, bildet die krystallinische Ausscheidung, die sich zuweilen aus Elemiöl bei längerem Stehen bildet. Aus phellandrenfreien Elemiölen scheiden sich beim Stehen keine Krystalle aus.

Verschiedenheiten der *Amyrine* konnten bei den verschiedenen Harzproben nicht nachgewiesen werden. Die Annahme des Vfs., daß vielleicht aus einzelnen Proben reines  $\alpha$ -, oder reines  $\beta$ -Amyrin erhalten werden könnte, bestätigte sich nicht. Alle Proben enthielten Gemische von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amyrin. (Amer. Chem. Journ. 39. 613—49. Mai. Manila. Chem. Lab. of the Bureau of Science of the Philippine Government.)

ALEXANDER.

H. Rupe u. F. Emmerich, *Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvenon und Pulegon*. Bei dem erstgenannten Keton (I) bildet sich ein sehr unbeständiger tertiärer Alkohol, der sich größtenteils von selbst, vollständig bei wiederholtem Destillieren über Natrium, in einen ungesättigten KW-stoff  $C_{11}H_{18}$  verwandelt. Diese „2-Methylcarvenen“ genannte Verb. zeigt eine sehr starke Exaltation der Mol.-Refraktion; sie dürfte demnach eine konjugierte Doppelbindung enthalten und das 2-Methyl- $\Delta^{1,3}$ -dihydrocymol (II) sein, obwohl Reduktionsvers. negativ ausfielen. — Ungewöhnlich hohe Werte der Mol.-Refraktion treten allgemein nur bei den KW-stoffen aus solchen Ketonen auf, die keine Doppelbindung in der Seitenkette (Stellung 4,8 oder 8,9) enthalten; sie fehlen deshalb z. B. bei den Prodd. aus Carvon und Dihydrocarvon (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1393; C. 1908. I. 1972), sowie aus Pulegon und Isopulegon. — Dem KW-stoff aus *Pulegon* (III.) und  $CH_3 \cdot MgJ$  hat GRIGNARD (Annales de l'Univers. de Lyon 1901. Heft 6; C. 1901. II. 624) die Formel IV. eines *Methen-(3)-terpens-(4,8)* gegeben; da das Prod.



jedoch eine n. Mol.-Refrakt. zeigt, also keine konjugierte Doppelbindung enthalten kann, glauben Vf., daß sich die anfänglich in Stellung 2 vorhandene Äthylen-

bindung nach 1 verschoben hat und demgemäß das 3-Methyl- $\Delta^{1,4(6)}$ -menthadien (V.) entstanden ist. Dieser KW-stoff erwies sich sehr stark optisch-aktiv, weil zwar bei seiner B. die Asymmetrie des C-Atoms 1 verloren gegangen, dafür aber in 3 ein neues, wegen seiner Stellung zwischen 2 Doppelbindungen besonders wirksames asymm. C-Atom erzeugt worden ist.

Das nach KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1519; C. 99. II. 206) dargestellte Carvenon (I.) (Kp.<sub>105</sub> 98—99°) wurde mit CH<sub>3</sub>·MgJ in Ä. zur Rk. gebracht; bei der Zerlegung der erhaltenen Doppelverb. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> resultierte ein nicht trennbares, unter 10—11 mm Druck bei 84—94° sd. Gemisch von viel KW-stoff mit wenig tertiärem A.; dagegen lieferte die Zers. des Produktes mit eisgekühlter Salmiaklsg. einen KW-stoff, der nach mehrmaligem Dest. über Natrium sauerstofffrei war. Das 2-Methylcarvenon (II.) ist ein ziemlich leicht fl., angenehm süßlich riechendes Öl; Kp.<sub>10</sub> 86—87°; D.<sup>20</sup> 0,8563; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,49613; Mol.-Refrakt. 51,20, ber. 49,83; [α]<sub>D</sub> = +0,67° (muß, da kein asymm. C-Atom vorhanden ist, durch eine geringe Beimischung von Carvon oder einer Substanz von anderer Konstitution bedingt sein); ll., außer in W.; wird von Na + sd. Amylalkohol nicht verändert. — Über die Bisulfitverb. gereinigtes Pulegon (III.; Kp.<sub>14</sub> 100—101°; D.<sup>20</sup> 0,9367; [α]<sub>D</sub> = +22,34°) ergab mit CH<sub>3</sub>·MgJ nach Zers. des Prod. mit NH<sub>4</sub>Cl und Entfernen von Ketonresten mittels NH<sub>3</sub>·OH, das 3-Methyl- $\Delta^{1,4(6)}$ -menthadien (V.) als leicht bewegliches, schwach menthenartig riechendes Öl; Kp.<sub>16</sub> 71—73°; D.<sup>20</sup> 0,8402; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,47252; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -81,41°, bezw. -96,89° (bei einer durch Zers. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hergestellten Probe vom Kp.<sub>18</sub> 66—67° sogar -97,55°); wurde von Na + Amylalkohol nicht angegriffen; bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> entstand, neben Aceton und schmierigen Prodd., eine in Prismen vom F. 153—154° krystallisierende Säure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1750—54. 23/5. [8/5.] Basel. Univ.-Lab. II.)

STELZNER.

F. W. Semmler, Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle. (Über das Elemicin, einen hochsiedenden Bestandteil des Elemiöls, und über Ersetzung von Alkyloxygruppen am Benzolkern durch Wasserstoff.) I. Über Elemicin. Unter den Elemisorten mit krystallinischen Bestandteilen ist die wichtigste das von *Canarium commune* L. gelieferte *Manila-Elemi*. Durch Dest. mit Wasserdampf gewinnt man daraus bis zu 30% eines äth. Öles, in welchem WALLACH d-Phellandren und Dipenten nachgewiesen hat. Die Natur der hochsiedenden Bestandteile des Öles war jedoch bisher noch nicht aufgeklärt (vgl. hierzu SCHIMMEL & Co., Geschäftsber. Oktober 1896. 95 u. April 1907. 30; C. 96. II. 977; 1907. I. 1413). — Das vom Vf. benutzte Rohöl (D.<sup>20</sup> 1,031; n<sub>D</sub> = 1,5188; α<sub>D</sub> im 100-mm-Rohr = +1°) schien in den oberhalb 200° übergehenden Anteilen einen Sesquiterpenalkohol zu enthalten, da es bei der Behandlung mit KHSO<sub>4</sub>, bezw. konz. Ameisensäure H<sub>2</sub>O abspaltete unter B. eines KW-stoffs mit den Eigenschaften der Sesquiterpene. Der Hauptbestandteil ist jedoch ein vom Vf. „Elemicin“ genanntes O-haltiges Derivat der Benzolreihe. Bei dem Vers., eine Trennung der beiden Verb. durch Dest. des Rohöles über Na oder K zu erreichen, ergab sich eine Fraktion vom Kp.<sub>10</sub> 154—155° mit D.<sup>20</sup> 1,036, n<sub>D</sub> = 1,54193 u. α<sub>D</sub> = -1°, die bei der Behandlung mit Na + A. sich in ein Öl von folgenden Eigenschaften verwandelte: Kp.<sub>10</sub> 125—126°, D.<sup>20</sup> 0,9855, n<sub>D</sub> = 1,50974, α<sub>D</sub> = 1—1° 30', bezw. nach nochmaliger Dest. über Na: Kp.<sub>10</sub> 125,5°, D.<sup>20</sup> 0,994, n<sub>D</sub> = 1,512, inaktiv, der C- und H-Gehalt war größer geworden, mithin eine Reduktion eingetreten. — Die Oxydation des über Na destillierten Elemiöls mit KMnO<sub>4</sub> ergab Trimethylgallussäure, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub><sup>84,6</sup>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COOH, vom F. 169° und Kp.<sub>10</sub> 225—227°. Das Ag-Salz der S. zers. sich bei 233° und liefert mit CH<sub>3</sub>J den bei 84° schm. und unter 10 mm Druck bei 166—167° sd. Methyl ester. Auch das nicht mit Na behandelte Rohöl ergab bei der Oxydation die gleiche S.; der Hauptbestandteil des hochsd. Anteils muß also ein Derivat der

Trimethylgallussäure sein. Über die Natur der ungesättigten Seitenkette, aus der sich bei der Oxydation das Carboxyl bildet, ist noch nichts Sicheres ermittelt; es hat aber den Anschein, als ob eine ursprünglich vorhandene Allylgruppe bei der Behandlung mit Na sich in eine Propenylgruppe verwandelt.

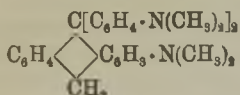
II. Ersetzung von Methoxylgruppen am Benzolkern durch Wasserstoff. Als die aus dem Elemi stammende, wie auch eine synthetisch durch Behandeln von Gallussäure mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. dargestellte Probe von Trimethylgallussäure mit Na + A. reduziert wurde, bildete sich *m*-Methoxybenzoesäure (F. 105°, Kp. 170—172°. — *Methylester*: Kp.<sub>10</sub> 121—124°, D.<sup>20</sup> 1,131, *n*<sub>D</sub> = 1,52236, Mol.-Refrakt. 44,79, ber. 43,72), die durch HJ zur *m*-Oxybenzoesäure (F. 200°. — *Methylester*: F. 68—69°, Kp.<sub>22</sub> 159—161°) verseifbar war. — Aus der 3,4,5-Tri-methoxybenzoesäure lassen sich demnach mittels Na + A. die p-u. eine m-ständige Methoxygruppe herauspalten; analoge Verss. mit Methylsalicylsäure, Veratrum-, Asaron- und Myristicinsäure gaben dagegen ein negatives Resultat. [Anm. d. Ref. Wie v. KOSTANECKI und LAMPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1327; C. 1908. II. 1978) inzwischen nachgewiesen haben, kann man auf dem gleichen Wege aus dem Leukotrimethylgalloylcumaran die p-Methoxygruppe entfernen.] (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1768—75. 23/5. [9/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

B. Fosse, Über die Konstitution der Verbindungen des Tetramethyldiaminobenzhydrols mit einigen Methylenderivaten. Die Tetramethyldiaminobenzhydrylmethylenverb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 643; C. 1907. I. 1696) können ihrem ganzen Verhalten nach in neutralem oder alkal. Medium nicht als Sauerstoffderivate betrachtet werden, sondern nur durch Kohlenstoffbindung entstanden sein. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylacetyl-essigester*, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> = [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CH·CH(COCH<sub>3</sub>)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, bildet nämlich ein *Oxim*, Nadeln, F. 205° (Hg-Bad), u. zerfällt bei der Hydrolyse in CO<sub>2</sub> und *Tetramethyldiaminobenzhydrylpropanon*, [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, Nadeln, F. 110° (Hg-Bad). *Oxim* des letzteren Ketons, F. 136—137° (Hg-Bad), *Semicarbazon*, F. 185° unter Zers. (Hg-Bad), Dichlorhydrat, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>·2HCl; Chlorplatinat, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzoyl-essigester*, [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CH·CH(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, zerfällt bei der Hydrolyse in CO<sub>2</sub> u. *Tetramethyldiaminobenzhydrylacetylphenon*, [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Nadeln, F. 145°; *Oxim*; Chlorplatinat. Unter dem Einfluß von konz. alkoh. Kalilauge erleidet der β-Ketonsäureester die Keton- u. Säurespaltung u. bildet Tetramethyldiaminobenzhydrylacetylphenon, Benzoesäure, Tetramethyldiaminobenzhydryl-essigsäure, CO<sub>2</sub> u. A. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylacetylaceton*, [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CH·CH(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wird durch alkoh. Kalilauge quantitativ in Kaliumacetat u. Tetramethyldiaminobenzhydrylpropanon verwandelt. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzoyl-essigester*, [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CH·CH(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, spaltet sich unter dem Einfluß von alkoh. Kalilauge in Tetramethyldiaminobenzhydrylacetylphenon u. Tetramethyldiaminobenzhydrylacetylphenon. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylmalonsäure*, [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CH·CH(COOH)<sub>2</sub>, entsteht unter gewissen Versuchsbedingungen auch direkt aus Malonsäure und dem Tetramethyldiaminobenzhydrol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1039—42. [18/5.\*]) DÜSTERBEHN.

A. Guyot und P. Pignet, Über einige o-benzylierte Farbstoffe des Triphenylmethans. Die Tetraalkyldiamino-o-benzoylbenzylbenzole u. Tetraalkyldiamino-o-benzhydrylbenzylbenzole (s. vorsteh. Ref.) kondensieren sich ohne Schwierigkeit mit den verschiedenen Aminen zu o-benzylierten Malachitgrünen oder deren Leukobasen. Diese Farbstoffe besitzen eine bemerkenswerte Alkaliechtheit, die etwa derjenigen eines o-Sulfosäurederivates entspricht. — *o*-Dimethylaminobenzyltetramethyldiaminotriphenylcarbinol, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(OH)[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, durch einständ.



Erhitzen eines Gemisches von 14 g Tetramethyldiamino-o-benzoylbenzylbenzol und 25 g Dimethylanilin in Ggw. von 15 g  $\text{POCl}_3$  auf  $100^\circ$ . Chlorzinkverb.,  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Zn}$ , goldkaferfarbige Krystalle. Doppelnitrat,  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_3\text{K}$ , kupferfarbene, in absol. A. ohne Zers. l. Krystalle. Die Carbinolbase ließ sich nicht in kristallinischem Zustande gewinnen, wohl aber die *Leukobase*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{N}_3$ , weiße Nadeln, F.  $162^\circ$ , durch Reduktion des Farbstoffes mittels Zn u. HCl oder durch direkte Kondensation von Dimethylanilin mit Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzylbenzol. Die Carbinolbase löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit orangeroter Farbe, die indessen bald infolge einer vor sich gehenden Anthracenkondensation wieder verschwindet. Das hierbei resultierende

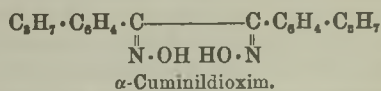
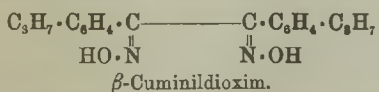


*Hexamethyltriamino-2,13,13'-diphenyl-9,9-dihydroanthracen*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_3$  (Formel nebenst.), bildet ein weißes Krystallpulver, F.  $175^\circ$ , l. ohne Färbung in den verd. Mineralsäuren.

Ersetzt man bei der Darst. des obigen Farbstoffes das Dimethylanilin durch Diäthylanilin oder umgekehrt das Tetramethyldiaminobenzoylbenzylbenzol durch das Diathylaminodimethylaminobenzoylbenzylbenzol, so erhält man in beiden Fällen den gleichen Farbstoff, der in Form seiner Chlorzinkverb.,  $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Zn}$ , u. seiner Doppelnitrate,  $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_3\text{Na}$  u.  $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_3\text{K}$ , isoliert wurde. *Leukobase*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{N}_3$ , F.  $107^\circ$ . — Aus Diäthylanilin und Diathylaminodimethylaminobenzoylbenzylbenzol erhält man ein o-dimethylaminobenzyliertes Brillantgrün, dessen Doppelnitrate,  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{N}_3\text{Na}$  u.  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{N}_3\text{K}$ , isoliert wurden. *Leukobase*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{N}_3$ , F.  $118^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1043—45. [18/5\*.])

DÜSTERBEHN.

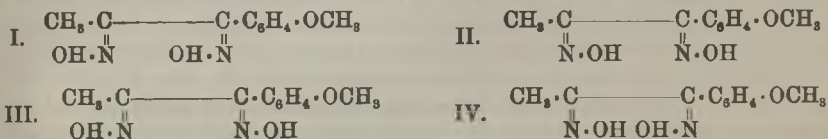
L. Tschugajew, *Über eine Methode zur Konfigurationsbestimmung bei  $\alpha$ -Dioximen*. (XII. Mitteilung über Komplexverbindungen.) (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 144; C. 1905. II. 960.) Von den vier möglichen Isomeren eines Dioxims  $\text{R}_1 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{R}_2$ , liefert nur die syn-Form charakteristische Ni-, Co-, Pd-, Pt-, Fe- u. Cu-Dioxime. — Bei den beiden bekannten *Cuminildioximen* bildet das  $\alpha$ -Isomere (F.  $249^\circ$ ) mit Metallsalzen gefärbte Dioxime, nicht aber die  $\beta$ -Modifikation (F.  $227^\circ$ ). Man erhält aus dem  $\alpha$ -Derivat in Pyridin und  $\text{NiCl}_2$  in W. + Pyridin einen kristallinischen, brunlichroten Nd. von mkr. Nädelchen;  $[\text{Pd} \cdot 4\text{Py}]\text{Cl}_2$  liefert einen rotlichorangenen, kristallinischen Nd.;  $\text{FeSO}_4$  eine intensiv purpurrote Färbung (die sich mit Chlf. ausschütteln läßt);  $\text{CuCl}_2$  sowie  $\text{CoCl}_2$  dunkelbraune Färben. — Die Ni-Verb. besitzt grünlichen Oberflachenschimmer und ist in W. u. A. unl.; sie entspricht in ihrer Zus.,  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}$ , der allgemeinen Formel  $\text{Ni}(\text{D}_2\text{H}_5)$  der Nickeldioxime. Erwägt man, daß das  $\alpha$ -Cuminildioxim nach B. Löslichkeit etc. dem  $\alpha$ -Benzildioxim analog ist, und daß ähnliche Beziehungen zwischen  $\beta$ -Cuminildioxim und dem  $\beta$ -Benzildioxim bestehen, so kann man schließen, daß der  $\alpha$ -Verb. die syn-, der  $\beta$ -Verb. die anti-Konfiguration zukommt, was der Regel des Vf. entsprechen würde:



Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den stereoisomeren *Anisildioximen* (bearbeitet von N. Chosinsky). Bekannt sind eine  $\alpha$ -Modifikation (F.  $217^\circ$ ; wl.) und eine  $\beta$ -Modifikation (F.  $195^\circ$ ; ll.), von denen letztere aus der ersteren durch Erhitzen entsteht. Auch hier ist nur das als syn-Verb. zu betrachtende  $\alpha$ -Isomere zur Dioximinbildung befähigt. Die Ni-Verb. besitzt eine mehr bräunliche, die Pd-Verb. eine mehr gelbliche Nuance. Man erhält das Ni-Derivat,  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4\text{Ni}$ , aus  $\alpha$ -Anisylidioxim (2 Mol.) in Pyridin und  $\text{NiCl}_2$  (1 Mol.) in A.; sehr lange, mkr.

Prismen oder Nadelchen aus h. Pyridin-A. — Analog gewinnt man die purpurrote, krystallinisch fast schwarz erscheinende, Ferro-Pyridinverb.,  $C_{42}H_{40}O_8N_6Fe$ . Beide Körper zeigen die n. Zus.  $[Ni(D_2H_2)]$ , bezw.  $[Fe \cdot 2PyD_2H_2]$ . — Auch bei den *Furildioximen* (gleichfalls von CHOSINSKY untersucht) kommt die Fähigkeit der Dioximinbildung nur dem direkt aus Fural und Hydroxylamin entstehenden  $\alpha$ -Dioxim (F. 166—168°) zu. Ni-Verb.,  $C_{30}H_{14}O_8N_4Ni$ , orangerote Nadelchen;  $[Ni(D_2H_2)]$ . — Ferrodipyridinverb.,  $C_{30}H_{24}O_8N_6Fe$ , fast schwarze Oktaeder;  $[Fe \cdot 2PyD_2H_2]$ . — Die von WEBNER u. BLOCH dargestellten zwei *o*-Dichlorbenzildioxime (amphi- u. anti-Konfiguration) liefern im Einklang mit des Vf. Regel, keine charakteristischen Komplexverb.

Eigentümlich liegen die Verhältnisse bei den stereoisomeren *Methylanisylglyoxaldioximen*. Der durch Reduktion des Peroxyds gewonnenen Modifikation vom F. 125° kommt voraussichtlich die amphi-Konfiguration zu; sie verhält sich auch gegen Metallsalze absolut negativ. — Dagegen liefert die durch Erhitzen daraus zu erhaltende Modifikation vom F. 207° die charakteristischen Komplexverb. von n. Zus.; Ni-Derivat,  $C_{30}H_{22}O_8N_4Ni$ , dunkelrot; gibt, mit KCN in verd. A. erhitzt, das ursprüngliche Dioxim vom F. 206°, welches die sämtlichen Farbenkk. der syn-Dioxime zeigt. Falls die vom Vf. aufgestellte Regel auch hier Geltung hat, müßte aus der amphi-Modifikation beim Erhitzen, statt der erwarteten anti-, die syn-Konfiguration entstanden sein, was auch erklärlich wird, wenn man daran denkt, daß die meisten rein aliphatischen Dioxime von der allgemeinen Form:  $R_1 \cdot C(:NOH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot R_2$  nur in einer, der syn-Konfiguration, bekannt sind; auch die Aldoxime der Fettreihe bestehen meistens nur in der syn-Form. Von folgenden 4 möglichen Konfigurationen der Methylanisylglyoxime:



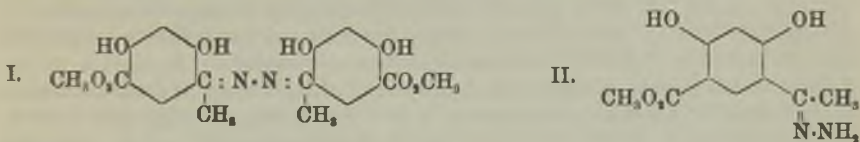
dürften I. und III. kaum existenzfähig sein; II. (amphi-Verb.) wird infolge Isomerisation zu IV. umgelagert. — Bei den stereoisomeren *Benzilmonoximen* liefert auch nur das syn-Oxim Komplexverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1678—84. 23/5. [1/5.] Moskau. Chem. Lab. d. K. Techn. Hochschule.) JOST.

Angelo de Dominicis, *Eine neue, sehr empfindliche Kontrollreaktion des Kohlenoxydhämoglobins*. Vf. bespricht den Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins, insbesondere die von SCHULZ modifizierte KUNKEL-WETZELSche Tanninmethode, er empfiehlt, dieselbe durch eine spektroskopische Unters. zu kontrollieren. Hierzu kann infolge der Undurchsichtigkeit des mit Tannin versetzten Blutes nur ein Spektroskop für reflektiertes Licht benutzt werden. Mit Tannin behandeltes normales Blut zeigt im Rot eine Linie, während die Hämoglobinlinien kaum zu erkennen sind, mit Tannin versetztes CO-haltiges Blut zeigt je nach der Menge des CO keine oder eine schwächere Linie im Rot, die Hämoglobinlinien sind dagegen stärker sichtbar. Stellt man das Spektroskop so ein, daß man beim normalen Blut die Hämoglobinlinien nicht mehr sieht, so werden dieselben sofort sichtbar, wenn man CO-haltiges Blut betrachtet. Diese Kontrollreaktion der Tanninmethode hält Vf. für empfindlicher, als den gewöhnlichen spektroskopischen Nachweis. (Boll. Chim. Farm. 47. 258—60. April.) HEIDUSCHKA.

C. Liebermann und S. Lindenbaum, *Zur Kenntnis der Xanthophansäure*. 4. Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3570; C. 1907. II. 1744.) Das

aus dem „Umwandlungsprodukt“ (l. c.) mit Hydrazin entstehende Hydrazon ist wie der mit Bromphenylhydrazin erhaltliche Körper kein Derivat dieses „Umwandlungsprodukts“, sondern das Hydrazon des Resacetophenoncarbonsäuremethyl-esters. Beim Erhitzen für sich, besser mit Eg., oder längerem Stehen der Eg.-Lsg. geht es unter Hydrazinabspaltung in das *Ketazin* I. über, das sich beim Kochen mit verd. Alkali in Resacetophenon, Methylalkohol und Hydrazin spaltet. — Die Synthese der obigen Körper wurde über die Resacetophenoncarbonsäure („Endsäure“) durchgeführt, wobei gleichzeitig die Konstitution der letzteren:  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2\text{H} = 1,2,4,5$  festgestellt wurde. Die Einführung der Carboxylgruppe in das Resacetophenon erwies sich als mit Kalium- oder Ammoniumdicarbonat nicht ausführbar. Ferner lieferte die  $\beta$ -Resorcylsäure mit Acetylchlorid bei Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  keine Dioxyacetophenoncarbonsäure, ebensowenig mit Eg. und  $\text{ZnCl}_2$ . Dagegen ist die Synthese der „Endsäure“ durch Überführung des Resorcindiäthyl- oder -dimethyläthers in  $\beta$ -Resorcylaldehyddiäthyl-, bezw. -dimethyläther, Oxydation des Aldehyds zur Säure, Einführung der Acetylgruppe mit Acetylchlorid und  $\text{AlCl}_3$  und Entalkylierung mit HJ durchführbar.

Das Bromphenylhydrazon des synthetischen Resacetophenoncarbonsäuremethyl-esters ist mit der aus dem „Umwandlungsprod.“ entstehenden Verb. identisch. Dagegen unterscheidet sich das mit Hydrazin erhaltliche synthetische Hydrazon von dem aus dem „Umwandlungsprod.“ dargestellten im F. und der Löslichkeit, was anscheinend auf Stereoisomerie nach II. und III. zurückzuführen ist. Dem Hydr-

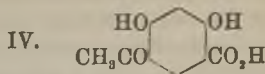
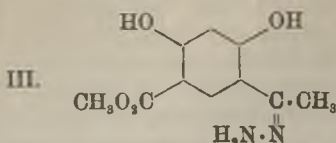


azon aus synthetischem Resacetophenoncarbonsäureester kommt wahrscheinlich Formel III. zu. — Die Synthese der Xanthophansäure aus Resacetophenoncarbonsäureäthylester u. Äthoxymethylenacetessigsäureäthylester gelang noch nicht. Als Hauptprod. entsteht dabei eine Säure  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$ , Nadeln, F. 164—165°. — Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man aus Xanthophansäure und Bromphenylhydrazin ein den unveränderten Xanthophansäurerest enthaltendes Bromphenylhydrazon, das für die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$  der *Xanthophansäure* eine Stütze bildet.

Experimentelles. Zur Darst. des *Äthylxanthophansäure-p-bromphenylhydrazons*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_2\text{Br} = \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ , fügt man zu einer schwach w. Lsg. von 1,5 g Äthylxanthophansäure in 20 cem Bzl. eine Lsg. von 0,85 g p-Bromphenylhydrazin in 20 cem Bzl.; alizarinrote Nadelchen (aus Bzl.), F. 180—181°; unl. in W., l. in A.; bei längerem Kochen mit A. erfolgt Zers.; unl. in wss. Alkali, wird durch verd. Mineralsäuren auch bei kurzem Erwärmen nicht verändert. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst beim Erwärmen mit gelbgrüner Fluorescenz.

Synthese der 1,2,4,5-Resacetophenoncarbonsäure („Endsäure“). Zur Darst. des  $\beta$ -Resorcylaldehyddiäthyl-, bezw. -dimethyläthers fügt man zu einer Lsg. von 60 g Resorcindiäthyl-, bezw. -dimethyläther in 300—400 cem absol. Ä. 40 g  $\text{ZnCl}_2$ -Pulver und 80—90 cem HCN, leitet unter Rückflußkühlung HCl-Gas ein, bis dies durch den Kühler entweicht, u. zers. das abgeschiedene Aldimid durch kurzes Erhitzen mit 1—2 l W. — Die Oxydation zu  $\beta$ -Resorcylsäureäthyl-(bezw. -methyl)äther erfolgt wie bei TIEMANN und LEWY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 2215) mit  $\text{KMnO}_4$ . Die Einführung von Acetyl wird durch allmähliches Eintragen von 250 g  $\text{AlCl}_3$  in eine Lsg. von 50 g Resorcylsäureäther in 750 cem Acetylchlorid bewerkstelligt. Die entstehende Äthylverb. besteht aus einem Gemisch von Di- u. Monoäthyläther,

die Methylverb. ist anscheinend reiner *Dimethyläther*; glasglänzende Prismen (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 231—233°. Zur Entalkylierung kocht man Diäthyl- oder Dimethyläther mit dem 10-fachen Gewicht HJ (D. 1,96) 8—9 Min. Die entstehende *Resacetophenoncarbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$  (IV.), F. 256—258° (aus A.), stimmt mit der aus dem



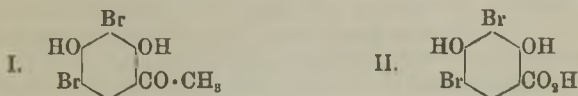
„Umwandlungsprod.“ erhaltenen überein. — Ag· $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$ , wl. Nadelchen. — *Methylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , Nadeln (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 124°. — *Äthylester*, farblose Nadelchen, F. 94°.

*Bromphenylhydrazon des synthetischen 1,2,4,5-Resacetophenoncarbonsäuremethylesters*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ , aus dem Ester u. Bromphenylhydrazin in sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; fast farblose Nadeln (aus Eg.), F. 227—228°. — *Hydrazon aus dem „Umwandlungsprod.“ der Äthylxanthophansäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$  (II.), aus 5 g des Prod. in 150 cem  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 5,5—6 g 50%ig. Hydrazinhydratlg.; weiße Nadelchen, F. 138°; unl. in W., wl. in organ. Lösungsmitteln, sl. in Eg.; ll. in Alkalien, l. in verd. SS. beim Erwärmen. Die alk. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen stark. — Mit h., rauchender oder alkoh. HCl, Eg. etc. entsteht das *Azin*  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$  (I.); tief citronengelb, F. 327°; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer h. Nitrobenzol; l. in k., verd. Alkalien, daraus durch SS. wieder fällbar. — *Hydrazon aus synthetischem 1,2,4,5-Resacetophenoncarbonsäuremethylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$  (III.), entsteht durch  $\frac{1}{4}$ stdg. Kochen von 2 g Ester mit 1,2 g 50%ig. Hydrazinhydrat in 50 cem  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; schwach grünlichgelb, in w.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Bzl., Ä., Chlf. viel leichter, in Eg. schwerer l. als die Verb. aus dem „Umwandlungsprod.“; schm. nicht bei 138°, sondern geht gegen 170°, ohne völlig zu schm., in die gelbe Verb. I. über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1607—19. 23/5. [28/4.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) HÖHN.

Willy Dahse, *Über einige Derivate des Resacetophenons*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. untersuchte auf Veranlassung von C. LIEBERMANN Derivate des Resacetophenons namentlich in der Richtung der aus Xanthophensäuren etc. entstehenden Spaltungsprodd., sowie dabei etwa auftretender Ringbildungen. — *Resacetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , läßt sich leicht nach NENCKI und SIEBER aus Resorcin, Eg. und  $\text{ZnCl}_2$  darstellen; Nadeln oder Blättchen, F. 147°. — *Hydrazon*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = (\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{N}\cdot\text{NH}_2$ , entsteht mit Hydrazinlg. in absol. A.; weiße Nadeln (aus A.). Gibt beim Erhitzen auf 125° oder mit sd. Eg. *Resacetophenonazin* (*Dimethylbisdiäoxyphenylazimethylen*),  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{N}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ ; gelbe Nadelchen (aus Nitrobenz.), F. 307°. — *Acetylresacetophenon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , entsteht mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid; Nadeln, F. 72—73°. Das der  $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe benachbarte Hydroxyl wird anscheinend infolge sterischer Hinderung nicht acetyliert. — *Phenylhydrazon der Acetylverb.*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ , goldgelbe Nadelchen (aus A.), F. 130°.

*Dibromresacetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{I}$ , aus Resacetophenon in Essigsäure mit Br; farblose Nadeln (aus Eg. oder A.), F. 173—174°. — *Hydrazon*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ , in w. alkoh. Lsg. dargestellt; farblose Nadeln (aus A.). Gibt bei 145°, besser mit sd. Eg., *Dimethylbisdiäoxydibromphenylazimethylen*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_4 = \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH})_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH})_2$ ; gelbe, wl. Nadeln (aus Nitrobenz.), F. über 340°. — *Dibromresacetophenonphenylhydrazon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ , weiße Nadeln (aus A.), F. 162°.

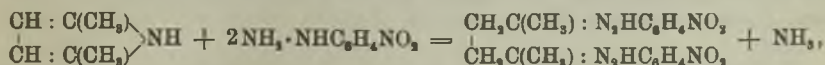
— Benzaldibromresacetophenon,  $C_{16}H_{10}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6HBr_2(OH)_2$ , aus molekularen Mengen Dibromresacetophenon und Benzaldehyd, suspendiert in konz.  $H_2SO_4$  auf sd. Wasserbad. Grünlichgelbe Nadeln (aus A.), F. 165°. — *m*-Nitrobenzaldibromresacetophenon,  $C_{16}H_9O_3NBr_2$ , gelbgrüne Krystalle, F. 236° unter Zers. — *p*-Nitrobenzaldibromresacetophenon,  $C_{16}H_9O_3NBr_2$ , F. 228°. — Diacetyldibromresacetophenon,  $C_{18}H_{10}O_3Br_2 = C_6HBr_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , entsteht durch Kochen mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid; weiße Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 104 bis 105°. — Durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. entsteht Dibromdioxybenzoesäure,  $C_7H_4O_4Br_2 = II.$ , weiße Nadeln (aus h. W.), F. 214°. — Dinitrobromdioxybenzoe-



säure,  $C_7H_4O_4N_2Br = C_6Br(NO_2)_2(OH)_2 \cdot CO_2H$ , entsteht durch Erwärmen des Dibromresacetophenons mit der 3-fachen Menge  $HNO_3$  auf dem Wasserbad; gelbe Nadeln (aus h. W.), F. 187°. —  $Ag \cdot C_7H_3O_4N_2Br$ , orangegelb, leicht zersetzlich. — Methyl-ester,  $C_8H_5O_4N_2Br$ , aus dem Ag-Salz und  $CH_3J$ ; weiße Nadeln (aus A.), F. 100°.

Dinitrobromdioxybenzoesäure,  $C_6Br(NO_2)_2(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , aus Dibromresacetophenon und  $HNO_3$  1,4 unter Kühlung; gelblichweiße Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 148°. — Mono-K-Salz,  $K \cdot C_8H_4O_4N_2Br$ , goldgelbe, wasserfreie Nadeln, ebenso das Na-Salz. — Dinitrobromdiacetylyresacetophenon,  $C_{18}H_{10}O_3N_2Br$ , durch kurzes Aufkochen mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln (aus A.), F. 177°. — Dinitrobromdioxybenzoesäurephenylhydrazon,  $C_{16}H_{11}O_4N_4Br$ , rote Nadeln, F. 236°. — Hydrazon,  $C_8H_7O_4N_4Br$ , bräunliche Nadeln (aus A.), zers. sich bei 161°. — Azin (Dimethylbisbromdinitrodioxyphenylazimethylen),  $C_{16}H_{10}O_4N_4Br_2 = C_6Br(NO_2)_2(OH)_2 \cdot C(CH_3)_2 : N : N : C(CH_3)_2 \cdot C_6Br(NO_2)_2(OH)_2$ , aus dem Hydrazon mit h. Eg.; gelbe Krystalle (aus Nitrobl.), F. ca. 320°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1619—25. 23/5. [28/4.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

A. Angeli u. G. Marchetti, Über eine Umwandlung des Dimethylpyrrols. Bei Einw. von Ameisensäureester auf  $\alpha$ -Methylindol entsteht, wie Vf. bereits (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 790; C. 1908. I. 739) mitteilten, eine mit der von PLANCHER u. PONTI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 130; C. 1907. I. 1135) bereits beschriebenen identische Verb., die wohl als ein Oxymethylenderivat anzusehen ist. Auch aus dem bei Einw. von Ameisensäureester auf  $\alpha, \alpha$ -Dimethylpyrrol erhaltenen Gemisch wurden durch *p*-Nitrophenylhydrazin geringe Mengen eines Hydrazons erhalten, dessen N-Gehalt dem des Oxymethylens entspricht. Während jedoch die Eigenschaften der auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Derivate des Methylindols völlig übereinstimmen, zeigte sich im Falle des Dimethylpyrrols, nach einer Privatmitteilung von PLANCHER, eine Verschiedenheit. Zu beachten ist allerdings, daß letzterer ein reines Prod. zu seinen Verss. benutzte, Vf. dagegen das *p*-Nitrophenylhydrazin auf ein noch unverändertes Pyrrol enthaltendes Gemisch einwirken ließen. Dieses Pyrrol erleidet nun wohl nach dem Schema:



eine Hydrolyse unter Ringöffnung, wobei das *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetonylacetons sich bilden würde, dessen Gehalt an N (21,8%) zufällig dem des Nitrophenylhydrazons des Dimethylpyrrolaldehyds (21,7%) entspricht. In der Tat wurde bei Einw. von *p*-Nitrophenylhydrazin auf Dimethylpyrrol eine Verb. von den früher beschriebenen Eigenschaften erhalten, die wohl als das Nitrophenylhydrazon des

Acetylaceton anzusehen ist. Wie das Hydroxylamin nach CIAMICIAN, vermögen also auch die Hydrazine das Dimethylpyrrol zu hydrolysieren und es in ein Hydrazon eines Ketons zu verwandeln, von dem das Pyrrol selbst als Derivat abzuleiten ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 485—86. 26/4.)

ROTH-Cöthen.

G. Korschun, *Über die Synthese des Dimethyl-2,5-äthyl-3-pyrrolcarbonsäureesters-4.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1125; C. 1905. I. 1153.) Die Vers., den genannten Ester aus äquimolekularen Mengen Acetessigeste u. Methyl- $\alpha$ -chlorpropylketon in Ggw. von überschüssigem wss.  $\text{NH}_3$  darzustellen, lieferten insofern ein negatives Ergebnis, als hierbei nur ölige Prodd. erhalten wurden. Zum Ziel gelangte Vf., als er den Acetessigeste durch den  $\beta$ -Aminocrotonsäureester ersetzte u. 60,4 g des letzteren mit 56,4 g Methyl- $\alpha$ -chlorpropylketon u. 300 g konz. Ammoniakflüssigkeit am Rückflußkühler in einem  $\text{NH}_3$ -Strom erhitzte. Durch eine kurze Wasserdampfdest. wurden alsdann die öligen Prodd. entfernt u. der kristallinische Rückstand zwecks weiterer Reinigung 20 Minuten der Einw. von sd. methylalkohol. Kalilauge unterworfen. Weiße, außerordentlich leichte Krystalle ans verd. Holzgeist, F. 74—75°, ll. in A., Holzgeist, Aceton, Bzl., Chlf., Lg., Ä., Essigeste, zwl. in PAe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 593—95. 20/5. Charkow. Chem. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

C. Harries, *Berichtigung zu der Arbeit: „Über das Hydantoin und Isomeren bei den Methylhydantoinen.“* In der genannten Arbeit (HARRIES, WEISS, LIEBIGS Ann. 327. 355; C. 1903. II. 660) finden sich einige irrtümliche Angaben. Das dort angeführte *Iso- $\epsilon$ -methylhydantoin* ist kein selbständiges Individuum, sondern hat sich als  *$\epsilon$ -Methylhydantoin* herausgestellt, dessen F. durch Beimengung von einem anderen Isomeren herabgedrückt ist. Das beigemengte Isomere, das möglicherweise die stereoisomere Isoverb. ist, konnte nicht rein erhalten werden. Ferner hat sich die Angabe, daß *Hydantoinessigeste* mit alkoh.  $\text{NH}_3$  im Rohr bei 100° *Aminoacetamid* liefere, nicht bewahrheitet. Es entsteht vielmehr nur Hydantoin. (LIEBIGS Ann. 361. 69—72. 22/5. [2/4.]

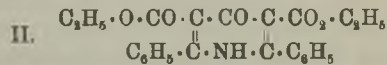
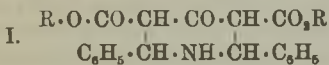
POSNER.

J. E. Purvis, *Die Absorptionsspektren einiger Derivate des Pyridins und Kollidins.* (Vgl. PURVIS, FOSTER, Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 381; C. 1908. I. 858.) Das Absorptionsspektrum des *3,5-Dichlorpyridins* reiht sich nach Lage u. Persistenz zwischen die des *5-Chlorpyridins* und des *3,4,5-Trichlorpyridins* ein. Ein Zusatz von Chlorwasserstoff bewirkt am Spektrum des *Kollidins* dieselbe Veränderung, die BAKER u. BALY am Pyridin und Lutidin beobachteten. Für das von FOSTER und SELL aus Nonochlorkollidin dargestellte *Heptachlorlutidin* kann aus dem Absorptionsspektrum ein Konstitutionsbeweis nicht hergeleitet werden, da der Eintritt von Chlor in die Methylgruppen oder in den Kern einen entgegengesetzten Einfluß auf die Persistenz des Spektrums ausübt, so daß also auf jeden Fall ein teilweiser Ausgleich eingetreten sein muß. Immerhin läßt es der Vergleich mit dem Spektrum des *Kollidins* als möglich erscheinen, daß 6 Cl in den beiden Methylgruppen und 1 Cl im Kern stehen, was auch nach der B. des *Heptachlorlutidins* zu erwarten wäre. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 435—40. [9/3.\*] St. Johns College.)

FRANZ.

P. Petrenko-Kritschenko u. W. Petrow, *Über die Kondensation der Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden mittels Ammoniak und Aminen.* (Dritte vorläufige Mitteilung.) In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand haben PETRENKO-KRITSCHENKO und ZONEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1358; C. 1906. I. 1749) den Methyl- und Äthylester der Diphenylpiperidondicarbonsäure (Formel I.) beschrieben. Die Struktur dieser Ester wurde unter anderem auf die Annahme ge-

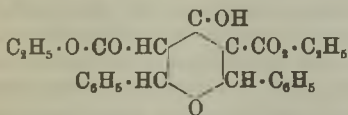
stützt, daß in den krystallinischen Prodd., die aus ihnen durch salpetrige Säure entstehen, Nitrosamine vorliegen. Diese Verbb. werden aber durch k., wss.  $\text{NH}_3$  unter B. der freien Basen gespalten; sie sind also keine Nitrosamine, sondern die salpetrigsauren Salze der betreffenden Ester. Da dieser Konstitutionsbeweis für obige Ester versagte, haben die Vf. die Oxydationsrk. hierfür zu verwenden gesucht. Erwärmt man eine Eg.-Lsg. von Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylester mit einer Eg.-Lsg. von  $\text{CrO}_3$  auf dem Wasserbade, so erhält man eine Verb.  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , die nach dem Umkrystallisieren aus A. bei  $195^\circ$  schm., unl. in W. u. wl. in k. A. ist. Im Gegensatz zu dem Ausgangsprod. gibt sie mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung, was auf das Fehlen von H-Atomen an den der CO-Gruppe benachbarten C-Atomen hinweist, und läßt sich leicht durch Kochen mit alkoh. KOH in eine S. von gleichem Kohlenstoffskelett überführen. Während nämlich beim Kochen des Esters mit schwachen Ätzalkalilaugen eine nicht näher untersuchte, in W. wl. S. erhalten wird, die nach dem Umkrystallisieren aus A. bei  $225-227^\circ$  schm., entsteht mit sd., konz., alkoh. KOH eine *zweibasische Säure*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ ; Krystalle aus A. + W., F.  $258^\circ$  unter Zers., unl. in W. und k. A., wl. in h. A. — Die Analyse, der schwach saure Charakter u. die Verseifung ohne Spaltung des Moleküls führen für den obigen Ester  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$  zu der Formel II.



Wie bereits früher mitgeteilt, geben die obigen Pyridonbasen beim Sättigen ihrer Bzl.-Lsg. mit SS. Salze, die in W. unl. und in Bzl. wl. sind. Fügt man aber zu einer alkoh. Lsg. der Basen eine S., z. B. HCl (nicht aber  $\text{HNO}_3$ ), so kann die erhaltene saure Lsg. mit W. beliebig verdünnt werden, ohne daß eine Fällung eintritt. Aus diesen Lsgg. werden durch  $\text{NH}_3$  die freien Basen, durch  $\text{PtCl}_4$  die entsprechenden Doppelsalze erhalten. — *Methylester der Diphenylpiperidondicarbonsäure*. ( $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ ),  $\text{PtCl}_4$ . In W. wl., orangefarbene Krystalle. — *Äthylester*. ( $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ ),  $\text{PtCl}_4$ . In W. unl. — Fügt man zu den wss. Lsgg. der Salze  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HNO}_2$ , so werden die Nitrite, bezw. Nitrate gefällt. — *Nitrat des Äthylesters*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$ . Krystalle aus A., F.  $154-157^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1692—95. 23/5. [4/5.] Odessa. Univ.)

SCHEMIDT.

**P. Petrenko-Kritschenko und L. Dementeyev, Notiz über Tetrahydroxyronverbindungen.** (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 744; C. 1900. I. 868.) Gibt man zu einer k., alkoh. Lsg. des *Diphenyltetrahydroxyrondicarbonsäureesters* eine konz.,



alkoh. KOH-Lsg., so fällt das K-Salz (siehe nebensteh. Formel) des Esters als krystallinischer, in W. unl., in A. wl. Nd. aus. — Läßt man auf den Ester h., alkoh. KOH einwirken, so tritt unter Verseifung Spaltung des Moleküls ein. Wahrscheinlich findet

hierbei eine Anlagerung des Alkalis neben der  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe statt und eine Anlagerung wie Abspaltung von W. an der Stelle des Oxydsauerstoffes. Als Zerfallprod. werden erhalten: Zimtsäure, Benzalmalonsäure und als Spaltungsprod. der letzteren Malonsäure und Benzaldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1696—97. 23/6. [11/6.] Odessa. Univ.)

SCHEMIDT.

**A. Kaufmann und Hans Hüsey, Über die Nitrierung des Chinolins und seiner Mononitroderivate.** (II. Mitteilung.) Unter Berücksichtigung der Angaben von KAUFMANN und DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3648; C. 1907. I. 50) läßt

sich, nach Richtigstellung einiger Irrtümer in den Arbeiten von CLAUS, auf Grund der vorliegenden Unters. nunmehr folgendes über die *Nitrierung des Chinolins* sowie seiner *Mononitroderivate* aussagen: Aus dem *Chinolin* erhält man etwa gleiche Mengen *5-* und *8-Nitrochinolin* und bei der Weiternitrierung aus diesen, infolge ausschließlicher Orientierung der neu eintretenden  $\text{NO}_2$ -Gruppe in *m*-Stellung zur bereits vorhandenen, das *5,8-* und *6,8-Dinitrochinolin*. Die *Nitrierung des 6-*, wie auch des *7-Nitrochinolins* führt dagegen, je nach den Bedingungen, zu einem Gemisch von je zwei isomeren Dinitroderivaten, dem *6,8-* und *5,6-Dinitrochinolin* einerseits und dem *5,7-* und *7,8-Dinitrochinolin* andererseits. Die  $\beta$ -*Bz*-Mononitrochinoline dirigieren also eine neu eintretende  $\text{NO}_2$ -Gruppe zum Teil in die *m*-, zum Teil in die *o*-Stellung zur bereits vorhandenen. In keinem Falle ließ sich eine Nitrierung des Pyridinkerns beobachten. Das von CLAUS beschriebene, angeblich sowohl aus dem *5-*, wie auch aus dem *8-Nitrochinolin* erhältliche „*5,8-Dinitrochinolin*“ wurde niemals erhalten und ließ sich infolge schwerer Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien auch nicht mit Hilfe der SKRAUPschen Synthese gewinnen. — Das sechste, theoretisch noch mögliche *Bz-Dinitrochinolin*, das *6,7-Derivat*, ist ebenfalls noch unbekannt; seiner B. scheinen sterische Hindernisse entgegen zu stehen, da es weder als Nitrierungsprod., noch synthetisch zugänglich war.

Wird *6-Nitrochinolin* mit den berechneten Mengen  $\text{KNO}_3$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Rohr 10 Stdn. auf  $130$ — $140^\circ$  erhitzt („*Starknitrierung*“), so erhält man ein Gemisch zweier isomerer Dinitroprod., die sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in verd. SS. trennen lassen. Beim Eintragen des Prod. in Eiswasser fällt das bei  $185^\circ$  schm. *5,6-Dinitrochinolin* in gelben Flocken aus, während man nach weiterem Zusatz von W., sowie beim Neutralisieren mit Lauge geringe Mengen des bei  $154^\circ$  fl. werdenden *6,8-Dinitrochinolins* gewinnt, das man infolge seines indifferenten Verhaltens gegen Methyljodid von unverändertem Mononitroderivat befreien kann. Leicht und quantitativ bildet sich dagegen das *6,8-Dinitroderivat*, wenn man in ein stetig durchgerührtes Gemisch von 1 Teil kryst.  $\text{SO}_3$  und 2 Tln. frisch dest. konz.  $\text{HNO}_3$  unter sehr vorsichtiger (!) Steigerung der Temperatur auf ca.  $100^\circ$  1 Teil feinpulverisiertes *6-Nitrochinolin* einträgt. — Bei der *Nitrierung des 5-Nitrochinolins* konnten Vff. die von CLAUS und HARTMANN angegebenen Ausbeuten niemals auch nur annähernd erreichen; das zu höchstens 20% gewonnene Prod. war auch nicht das *5,8-*, sondern das *5,7-Dinitrochinolin*; aus den sauren Mutterlaugen schied sich bei langsamem Zugeben von  $\text{NaOH}$  ein körnig-krystallin. Nd. aus, der aus W., A. oder Eg. in Nadelbüscheln vom F.  $191^\circ$  ausfiel u. als *5-Nitrochinolinnitrat*,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , erkannt wurde; die von DUFTON beschriebenen wasserhaltigen Tafeln, die bei  $70$ — $75^\circ$  schm. und dann wieder erstarren sollen, um bei  $170^\circ$  abermals fl. zu werden, haben Vff. niemals erhalten. — Bei der *Synthese von Dinitrochinolinen* nach SKRAUP erwiesen sich *Arsensäure* und *Pikrinsäure* als brauchbare Oxydationsmittel, während Nitro- und Dinitrobenzol versagten; die Herst. der erforderlichen *m*-Dinitroaniline gelang nach bekannten Methoden ohne Schwierigkeit, auch ließen sich diese Verbb. mit befriedigender Ausbeute in Dinitrochinoline verwandeln; die schwer zugänglichen *o*-Dinitroaniline setzten dagegen der Kondensation mit Glycerin erheblichen Widerstand entgegen und entzogen sich infolge Abspaltung der Aminogruppe größtenteils der Rk. — Zur *Überführung in 5,7-Dinitrochinolin* wurde 1 Teil *3,5-Dinitroanilin* mit  $2\frac{1}{2}$  Tln. Glycerin, 1 Teil *Arsensäure* und 1 Teil konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zu beginnender Rk. erwärmt und dann 3 Stdn. im Sieden erhalten; das durch längeres Kochen der alkoh. Lsg. mit Tierkohle oder durch Sublimation gereinigte Prod. schm. bei  $180^\circ$  und war mithin identisch mit den durch Nitrieren von *5-* oder *7-Nitrochinolin* gewonnenen Präparaten. Die von CLAUS und HARTMANN beschriebenen Derivate des angeblichen *5,8-Dinitrochinolins* sind aus der Literatur zu streichen; das von ihnen verwendete Material



bestand wahrscheinlich vorwiegend aus 6,8- und zum kleinen Teil aus 5,7-Dinitrochinolin. — Das „5-Nitro-8-aminochinolin“ (F. 184°) ist unreines, bei 194° schm. 6-Nitro-8-aminochinolin gewesen; die richtigen FF. für das Acetylderivat und das Jodmethylat dieser Base sind 224° und 176°; das „5-Nitro-8-bromchinolin“ (F. 137°) war im wesentlichen 6-Nitro-8-bromchinolin vom F. 164°.

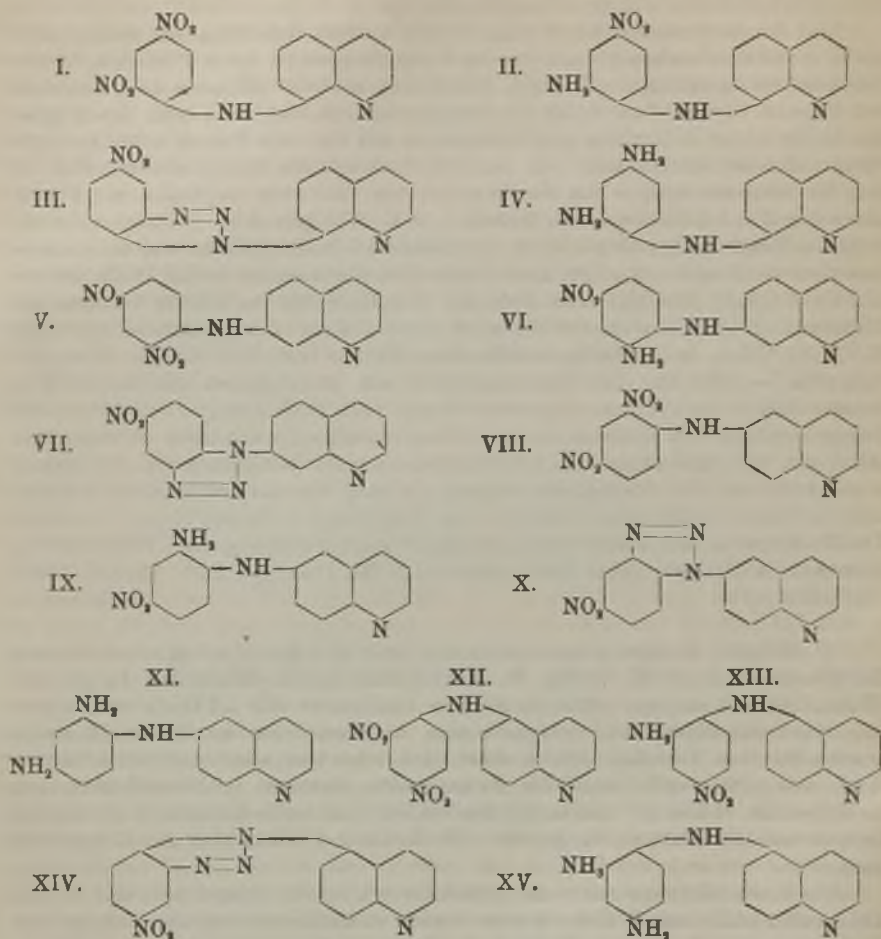
Das 3,4-Dinitroanilin wurde nach WENDER durch Behandeln von m-Nitroacetanilid mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte dargestellt; beim Umkrystallisieren des durch W. gefällten Prod. aus A. erhält man zunächst mit etwa 45% Ausbeute bei 186—187° schm. Nadeln des 2,3-Dinitroacetanilids und dann beim Eindampfen der Mutterlaugen u. Umlösen des Rückstandes aus Bzl. oder Toluol, neben geringen Mengen 2,5-Dinitroacetanilid, mit ca. 25% Ausbeute das 3,4-Dinitroacetanilid. — 5 g des letzteren ergaben bei der SKRAUPschen Rk. unter Oxydation mit Pikrinsäure 2 g 5,6-Dinitrochinolin in Nadeln vom F. 183° (aus A.). — Das bei der erwähnten Kondensation ebenfalls zu erwartende 6,7-Dinitrochinolin war nicht nachzuweisen. — Ebenso wie alle anderen Dinitrochinoline reagiert das 5,6-Dinitroderivat nicht mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , vereinigt sich aber mit Dimethylsulfat bei kurzem Erhitzen auf 150°, und durch Umsetzen mit KJ gewinnt man dann das gesuchte Jodmethylat,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ , in dunkelrot schillernden Blättern (aus W.), die bei 125—126° verpuffen. — Als das 2,3-Dinitroacetanilid der SKRAUPschen Rk. unterworfen wurde, bildete sich unter stürmischer Entw. braunroter Dämpfe o-Dinitrobenzol: dagegen gelang die Synthese des 7,8-Dinitrochinolins, wenn auch mit geringer Ausbeute, bei Anwendung von 2,3-Dinitroanilin unter Benutzung von Pikrinsäure als Oxydationsmittel; dunkelgelbe Warzen, die nach mehrfachem Umlösen aus Bzl. oder A. bei 221—223° schm. und bei der Sublimation hellgelbe Nadeln lieferten. Das Prod. erwies sich als identisch mit dem bei der Nitrierung des 7-Nitrochinolins entstehenden Derivat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1735—42. 23/5. [April.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

W. Meigen, Kondensationsprodukte von Dinitrochlorbenzol mit Aminochinolinen. (In Gemeinschaft mit H. Garbs, W. Merkelbach und G. Wichern.) In gleicher Weise, wie mit anderen primären Aminen kondensiert sich 1,4-Dinitrochlorbenzol mit Aminochinolinen. Die entsprechenden im Benzolkern amidierten Chinoline wurden aus den Nitrochinolinen u. diese nach bekannten, aber etwas modifizierten Verf. aus p-Nitroanilin nach der SKRAUPschen Synthese (p-Nitrochinolin), aus m-Nitroanilin ebenso (m- und ana-Nitrochinolin) oder durch Nitrieren von Chinolin (o- und ana-Nitrochinolin) dargestellt. Die Reduktion wurde stets mit Zinnchlorür ausgeführt.

Die Kondensationen mit o-Aminochinolin wurden so ausgeführt, daß 1 Mol. Dinitrochlorbenzol mit 2 Mol. o-Aminochinolin zusammengeschmolzen und bis zum Festwerden der M. auf dem Wasserbad erhitzt wurden. — o-Chinolylo-p-dinitrophenylamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4$  (I.). Orangefarbige Nadelchen aus Xylol. F. 266°; ll. in Nitrobenzol, swl. in Lg., A. und W. Bildet mit starken SS. Salze, die durch W. gespalten werden. —  $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Bräunlichgelbe Nadeln, die sich beim Kochen mit W. zers. F. über 280°. — o-Chinolylo-o-amino-p-nitrophenylamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_4$  (II.). Durch Reduktion der vorstehenden Dinitroverb. mit Schwefelammonium. Feine, braune Nadeln aus Xylol. F. 231°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ll. in SS. —  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_4$ , HCl. Feine Nadeln. —  $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_4\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Braungelbe, derbe Krystalle. F. 276°. — Acetylverb.,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4$ . Durch Kochen mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid und 26 Tln. Eg. Gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 172°. — o-Chinolylo-p-nitrophenylazimid,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_5$  (III.). Aus der salzsauren Lsg. der vorstehenden Aminonitroverb. mit Natriumnitrit. Gelbliche Nadelbüschel aus Xylol. F. 274°; unl. in den meisten Lösungsmitteln. Die Salze

mit starken SS. werden durch W. leicht wieder gespalten. — *o*-Chinolyl-*o*,*p*-diaminophenylamin,  $C_{15}H_{14}N_4 + H_2O$  (IV.). Aus der Dinitroverb. durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure. Gelbgrüne Nadelbüschel aus verd. A. F. 129°. Zers. sich schon bei 100° allmählich.



Aus *m*-Aminochinolin wurde analog dargestellt: *m*-Chinolyl-*o*,*p*-dinitrophenylamin,  $C_{15}H_{10}O_4N_4$  (V.). Braungelbe, blumenkohlartige Drusen mit Xylol. F. 204°. — *m*-Chinolyl-*o*-amino-*p*-nitrophenylamin,  $C_{15}H_{12}O_2N_4$  (VI.). Aus der Dinitroverb. durch Kochen mit alkoh. Schwefelammonium. Dunkelrote Nadelchen; l. in A., unl. in den meisten Lösungsmitteln. F. 215°. — *m*-Chinolyl-*p*-nitrophenylazimid,  $C_{15}H_8O_2N_5$  (VII.). Aus der salzsauren Lsg. der vorstehenden Aminonitroverb. mit Natriumnitrit. Weiße Krystalle aus starker Salzsäure oder Eg. F. 290°.

Aus *p*-Aminochinolin und Dinitrochlorbenzol entsteht beim Kochen in alkoh. Lsg. mit Natriumacetat: *p*-Chinolyl-*o*,*p*-dinitrophenylamin,  $C_{15}H_{10}O_4N_4$  (VIII.). Rote Nadeln aus Xylol. F. 217°; ll. in Eg. —  $(C_{15}H_{10}O_4N_4HCl)_2PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. — *p*-Chinolyl-*o*-amino-*p*-nitrophenylamin (IX.). Aus der Dinitroverb. beim Erwärmen mit Schwefelammonium. Rotes Pulver. F. 215°; ll. in verd.  $H_2SO_4$ ; swl. in den

meisten Lösungsmitteln. — *p*-Chinolyl-*p*-nitrophenylazimid,  $C_{15}H_9O_2N_6$  (X). Aus dem Nitramin in verd. HCl mit Natriumnitrit. Weiße Nadeln aus Xylol. F. 274°. — *p*-Chinolyl-*o*,*p*-diaminophenylamin,  $C_{15}H_{14}N_4$  (XI). Aus der Dinitroverb. mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Eisenpulver u. Salzsäure. Silbergraue Nadeln aus verd. A. F. 173°; ll. in A., zwl. in Ä.

Beim Zusammenschmelzen von *ana*-Aminochinolin und Dinitrochlorbenzol oder im Rohr bei 120° entsteht: *ana*-Chinolyl-*o*,*p*-dinitrophenylamin,  $C_{15}H_{10}O_4N_4$  (XII). Gelbrote Nadeln aus Xylol. F. 211°; l. in Nitrobenzol, wl. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in verd. SS. —  $C_{15}H_{10}O_4N_4$ , HCl. Gelbe Nadeln aus h., konz. Salzsäure. —  $(C_{15}H_{10}O_4N_4HCl)_2PtCl_4$ . Dunkelgelbe Krystalle. — *Jodmethylat*,  $C_{15}H_{10}O_4N_4 \cdot CH_3J$ . Entsteht mit Jodmethyl im Rohr bei 100°. Gelbe Nadeln aus W. F. 164°. Bei 150° Dunkelfärbung. Die wss. Lsg. gibt mit Alkali einen violetten Nd., der anscheinend die Ammoniumbase darstellt. *ana*-Chinolyl-*o*-amino-*p*-nitrophenylamin,  $C_{15}H_{12}O_2N_4$  (XIII). Durch Reduktion der Dinitroverb. mit alkoh. Schwefelammonium. Braune Nadeln aus Xylol. F. 232°; wl. in Xylol, Nitrobenzol, Chlf. u. Ä., zll. in A., sl. in Eg. Das Chlorhydrat ist wl. —  $(C_{15}H_{12}O_2N_4HCl)_2PtCl_4$ . Bräunliche Blättchen. F. 276°. — *Acetylverb.*,  $C_{17}H_{14}O_3N_4$ . Hellgelbe Kryställchen aus verd. A. F. 215°. — *ana*-Chinolyl-*p*-nitrophenylazimid,  $C_{15}H_9O_2N_6$  (XIV). Aus der Aminonitroverb. in verd. HCl mit Natriumnitrit. Weiße Nadelbüschel aus W. F. 227°. — *ana*-Chinolyl-*o*,*p*-diaminophenylamin,  $C_{15}H_{14}N_4 (+ H_2O)$  (XV). Entsteht aus der Dinitroverb. durch Reduktion mit Eisenpulver u. Salzsäure. Gelbgrüne Nadelchen mit 1 Mol.  $H_2O$  aus verd. A. F. 191°. Bildet mit SS. gelbgefärbte Salze. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 472—88. 29/4. Freiburg i. Br. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

F. Muraro, *Löslichkeit der echten und falschen Chinintannate*. (Vgl. SPICA, PAZIENTI, Atti R. Ist. Veneto 1907; BIGINELLI, Gaz. chim. ital. 37. II. 205; C. 1907. II. 2063 u. 1908. I. 418.) Vf. stellte Löslichkeitsverss. mit folgenden zwei echten (I. und II.) und einem unechten (III.) Chinintannat an: I. Die Verb.  $C_{30}H_{34}N_2O_3 \cdot C_{14}H_{10}O_9, 4H_2O$ . B. beim Eingießen einer alkoh. (95%ig.) Lsg. von 1 Teil Tannin in eine alkoh. Lsg. von 1 Teil Chinin. Leichtes, schmutzigweißes Pulver. II.  $(C_{30}H_{34}N_2O_3)_2 \cdot (C_{14}H_{10}O_9)_2, 8H_2O$ . B. wie bei I. aus 2 Teilen Tannin und 1 Teil Chinin. Weniger leichtes Pulver von schmutzigweißer Farbe. III.  $(C_{30}H_{34}N_2O_3 \cdot H_2SO_4)_2 \cdot (C_{14}H_{10}O_9)_2, 14H_2O$ . B. beim Eingießen einer wss. Lsg. von 2 Teilen Tannin in eine wss. Lsg. von 1 Teil Chinindisulfat. Der ausgewaschene Nd. wird schließlich im Doppelten seines Volumens W. bei ca. 70° geschmolzen und bei 30° an der Luft getrocknet. Strohgelbes Pulver. — Die echten Tannate sind in W. unl. (nur Spuren von Tannin konnten in der Lsg. nachgewiesen werden), in HCl (1 und 3%) bilden sie das Dichlorhydrat des Chinins, es löst sich daher so viel, als der anwesenden HCl entspricht, beide Salze verhalten sich gleich und haben ca. gleiche Löslichkeit. Die falschen Tannate sind etwas l. in W., in HCl weniger l. wie die echten, das Löslichkeitsverhältnis beider ist in bezug auf das Chinin ca. 1 : 2,3 in 1%ig. HCl und 1 : 4,7 in 3%ig. (d. h. in 100 g HCl lösen sich 1 Teil Chinin von falschem und 4,7 Teile von echtem Tannat). Die echten Tannate haben das Bestreben, basischer zu werden, die falschen dagegen, in tanninreichere überzugehen. Durch langes Auswaschen von falschem Tannat wurde ein Prod. erhalten, dessen Zus. ungefähr der Formel  $(C_{30}H_{34}N_2O_3 \cdot H_2SO_4)_2 \cdot (C_{14}H_{10}O_9)_7 \cdot 22H_2O$  entspricht. (Boll. Chim. Farm. 47. 255—58. April 1908. [Dezember 1907]; Gaz. chim. ital. 38. I. 427—30. Lab. der Firma C. ERBA.) HEIDUSCHKA.

Hermann Leuchs, *Zur Kenntnis der Strychnosalkaloide. I. Mitteilung: Oxydation des Brucins und Strychnins nach einer neuen Methode*. Die Methode besteht in der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlsg. (vgl. FRANZ SACHS, Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 34. 497; C. 1901. I. 685); sie gestattet die Verarbeitung der freien Alkaloide, die Anwendung einer beliebig niedrigen Temperatur u. bietet den Vorteil, daß die entstandenen sauren Oxydationsprodd. als unl. Kaliumsalze ausfallen und so der weiteren Einw. des Oxydationsmittels entzogen werden. — Vf. erhielt auf diese Weise zwei krystallisierte, einheitliche SS. in ca. 25% Ausbeute, die er Brucinonsäure und Strychninonsäure nennt, und die sich von der Formel des zugehörigen Alkaloids durch einen Mehrgehalt von O<sub>4</sub> und ein Minus von H<sub>2</sub> unterscheiden; er nimmt an, daß der eingetretene O zur B. von zwei Carboxylgruppen unter Sprengung einer Doppelbindung —CH=CH— verwendet, und daß andererseits durch Wegoxydation von H<sub>2</sub> eine —CHOH-Gruppe in eine Ketogruppe umgewandelt wird; Vf. ist nämlich der Ansicht, daß das vierte, bezw. zweite O-Atom von Brucin, bezw. Strychnin, für das TAFEL (LIEBIGS ANN. 301. 293; C. 98. II. 718) eine ätherartige Bindung als wahrscheinlich annahm, in Form einer sekundären Alkoholgruppe vorliegt. — Durch eine etwas schwächere Oxydation erhielt Vf. außer den genannten noch zwei andere SS. in geringerer Ausbeute, die sich von obigen durch ein Mehr von H<sub>2</sub> unterscheiden u. deshalb Dihydrobrucinonsäure und Dihydrostrychninonsäure genannt werden; sie enthalten auch zwei Carboxylgruppen, dürften aber an Stelle der Ketogruppe noch die Alkoholgruppe besitzen.

**Brucinonsäure**, C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. B. beim Eintragen von 27 g KMnO<sub>4</sub> (= 10 Äquivalenten O) in eine Lsg. von 20 g wasserfreiem Brucin in 500 ccm Aceton bei 0° in einer Ausbeute von 4–4,6 g, was ca. 25% entspricht, da 1½–3 g des unveränderten Alkaloids zurückgewonnen werden; die S. wurde durch Umkrystallisieren aus h. W. + Essigester gereinigt; aus h. W., darin l. ca. 1 : 100, farblose Prismen, die beim Trocknen an der Luft nur langsam konstantes Gewicht annehmen; zur Lsg. gebraucht die S. 1 Äquivalent 1/10-n. NaOH, sie läßt sich als einbasische S. mit Phenolphthalein oder Lackmus als Indicator titrieren; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = ca. –48,5° (gel. in der ber. Menge 1/10-n. NaOH); F. der wasserhaltigen S. 175–180° (korr. 178–183°); die bei 105° getrocknete oder aus A. oder Eg. krystallisierte S. sintert schwach von 225° an, färbt sich gelblich und schm. bei ca. 260° (korr. 266°) unter Gasentw. und Braunfärbung. Die S. ist ll. in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, unl. in verd. SS., in konz. HNO<sub>3</sub> l. mit roter Farbe, wie Brucin selbst; kaum l. in PAe., swl. in Ä., Toluol, Bzl., zwl. in Essigester, zll. in Aceton, Chlf., Eg.; in h. A. l. ca. 1 : 100, krystallisiert daraus in der Kälte in kleinen Prismen, die scheinbar Krystallalkohol enthalten; die S. hat bitteren Geschmack u. ist völlig ungiftig; das Pb-Salz krystallisiert aus h. W. in glänzenden, farblosen Prismen. — **Brucinonsäuremonoäthylester**, C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, B. durch kurzes Aufkochen der Brucinonsäure mit 3%ig. alkoh. HCl; aus 35 Tln. absol., h. A. umkrystallisiert und an der Luft getrocknet, enthält der Ester wahrscheinlich Krystallalkohol, den er bei 105° abgibt; aus A. schieb abgeschnittene Prismen, F., auch nach dem Trocknen, 130–132° unter Dampfentw., aus Bzl. sechseckige Tafeln; die aus Eg. abgeschiedene Substanz schm. bei 161–163°; der Ester ist sll. in Chlf., ll. in Aceton, zll. in der Hitze in Bzl., Eg., Essigester u. W., unl. in k. Natriumcarbonat und Lauge. — **Dihydrobrucinonsäure**, C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. B. bei der Oxydation von 20 g Brucin mit 13,5 g KMnO<sub>4</sub> (= 5 Äquivalenten O) in der oben angegebenen Weise in einer Ausbeute von 0,8–1 g (= ca. 5%); daneben wurden 1,5–2 g der S. vom F. 175° isoliert; bisweilen wurde die Dihydrosäure auch bei der obigen Anordnung in geringer Menge erhalten. Zur Lsg. und Neutralisation gebraucht die Dihydrosäure ca. 1 Äquivalent 1/10-n. NaOH; eine 4,3%ig. Lsg. der S. in 1/10-n. NaOH drehte überhaupt nicht; beim Verringern der Konzentration auf 2,7% wurde eine Rechtsdrehung von 0,17° beobachtet, der [α]<sub>D</sub> = +6,3° entspricht; umgekehrt bewirkte die Vergrößerung der Konzentration Linksdrehung: eine 17,8%ig. Lsg. in der ber. Menge 1/10-n. NaOH und H<sub>2</sub>O drehte im 1 dm-Rohr –2,59° ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = ca. –14,6°), eine 16,1%ig. Lsg. –2,38° ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> =

ca.  $-14,8^\circ$ ). Die S. ist l. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , unl. in verd. SS., in konz.  $\text{HNO}_3$  l. mit rotgelber Farbe; sie schmeckt bitter; bei  $300^\circ$  beginnt sie, sich gelb zu färben, und schm. gegen  $315^\circ$  (korr.) unter Zers.; swl. in W. und den meisten organ. Mitteln; aus h. A. (darin swl.) kurze Prismen, aus 120 Tln. h. Eg. mkr. Nadeln; das Cu Salz bildet kleine Prismen.

Die Oxydation des Strychnins wird durch seine geringe Löslichkeit in Aceton erschwert; die Verss. wurden nur bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Beim Schütteln von 20 g Strychnin in 800 ccm Aceton u. Zufügen von im ganzen 29 g  $\text{KMnO}_4$  ( $= 9$  Äquivalenten O) wurden 3,7 g  $= 15-18\%$ , bezw. 22—26% unter Berücksichtigung der zurückgewonnenen, unveränderten Base an *Strychninonsäure*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2$ , gewonnen; sie bildet aus 170 Tln. h. W. schief abgeschnittene Prismen, die, an der Luft getrocknet,  $2\text{H}_2\text{O}$  enthalten, das bei  $105^\circ$  abgegeben wird; sie ist l. in 1 Äquivalent  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, wodurch sie auch neutralisiert wird;  $[\alpha]_D^{20} = \text{ca. } -43,3^\circ$  (gel. in der ber. Menge  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH); sie ist unl. in PAe. u. Ä., zl. in Chlf., ll. in Eg.; in A., Essigster, Bzl., Aceton ist sie in der Kälte zuerst zll., fällt aber nach einiger Zeit oder beim Kochen in einer wl. (wasserfreien?) Form wieder aus; die wasserfreie S. schm. bei  $259-261^\circ$  (korr.  $265-267^\circ$ ) unter Zers., die wasserhaltige sintert von  $235^\circ$  an und färbt sich gelb; in verd. Mineralsäuren ist sie unl., in konz.  $\text{HNO}_3$  l. mit schwach gelber Farbe; sie schmeckt bitter und ist nicht giftig. — Bei der Darst. dieser S. wurden noch 0,15—0,2 g der *Dihydrostrychninonsäure*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_2$ , als in W. fast unl., feiner Nd. erhalten; durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit S. gereinigt, kristallisiert sie in farblosen, winzigen, rechteckigen Tafeln; sie wurde über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. dann bei  $105^\circ$  getrocknet;  $[\alpha]_D^{20} = +4,3^\circ$  (in 3,5%ig. Lsg. in  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH); die S. ist in den meisten organ. Mitteln swl., in h. Eg. wl.; F. unter Zers. gegen  $315^\circ$  (korr.), doch sintert sie schon von  $300^\circ$  an und färbt sich braun. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1711—20. 23/5. [12/5.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

**Emil Maass**, *Beiträge zur Kenntnis des Cytisins*. Über die Konstitution des Alkaloids aus dem Goldregen (*Cytisus laburnum*) ist bisher nur wenig bekannt; nachstehende Verss. bestätigen die schon früher (vgl. z. B. FREUND, FRIEDMANN, B. 34. 615; C. 1904, I. 837) gemachte Annahme, daß eines der beiden N-Atome in Form einer Iminogruppe vorhanden ist. — Tropft man in eine alkoh. *Cytisin*lsg. Schwefelkohlenstoff ein, so fällt bei genügender Konzentration fast quantitativ das *cytisinyl-dithiocarbaminsäure Cytisin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ON}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , als weißer Nd. aus, während man in verdünnteren Lsgg. nur allmählich Nadelbüschel erhält, die in feuchtem Zustande sich leicht bräunen. Die reine Verb. schmilzt bei  $197-198^\circ$  und zers. sich bei  $200^\circ$ ; ll. in A., wl. in Ä., unl. in Lg., Aceton, Chlf.; das Cu-Salz bildet rotbraune Flocken, das Hg-Salz ist weiß und kristallinisch, das ebenfalls weiße Ag-Salz schwärzt sich beim Erwärmen rasch. — Konz. HCl spaltet das Dithiocarbaminat in Cytisinchlorhydrat und  $\text{CS}_2$ . — Das nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellte *Benzoylcytisin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ON}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)$ , ist in Ä. unl. und muß deshalb mittels Chlf. ausgeschüttelt werden; beim Verdunsten der Lsg. hinterbleibt es als zähes, sich im Vakuum zu einer schaumigen, stark lichtbrechenden M. aufblähendes Öl, die sich unter absol. Ä. langsam in ein kristallinisches Pulver bezw. in derbere Kristalle verwandelt; F.  $116^\circ$ ; ll. in W., A., Chlf., Aceton, unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1635—37. 23/5. [7/5]. Berlin. Chem. Inst. d. Kriegsakad.) STELZNER.

**J. T. Wood**, *Die Verbindungen von Gelatine und Tannin*. Bei Zusatz einer 2%ig. Gelatinelsg. (WOOD, TROTMANN, Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 1071; C. 1905. I. 263) zu Tanninlsg. entsteht die Maximalfällung, wenn ca. 6-mal soviel Tannin wie Gelatine vorhanden ist. Der Nd. enthält 25% Gelatine u. 75% Tannin, gibt

aber beträchtliche Mengen Tannin an h. W. ab. Die Zus. des Nd. hängt von der Zeit ab, da er erst nach 24 Stdn. die größte Menge Tannin aufgenommen hat, u. ferner von der Temperatur, da in der Hitze mehr Tannin als bei gewöhnlicher Temperatur gefällt wird. Die Verb. von *Gelatine und Tannin* ist im trockenen Zustande eine mürbe, gelbbraune M., die in h. W. zu einem sehr zähen, zu feinen Fäden ausziehbarem Material zusammenschmilzt, das in einer Eisenaunlsg. nur wenig blau angefärbt wird; beim Kochen mit Magnesiumoxyd scheint sie völlig zers. zu werden. Hiernach ist es nicht richtig, daß Gelatine durch Tannin nur in alkal. Lsg. u. in Ggw. von Luftsauerstoff unl. gemacht wird (LUMIÈRE, SEYEWETZ, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 600; C. 1906. II. 919). Das Chromieren der Gelatine hat keinen Einfluß auf die Absorption des Tannins. Die beim Chromieren der Gelatine fixierte Menge Chrom hängt von der Konzentration und der Zus. des basischen Chromsalzes ab. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 384—87. 30/4. [25/3.\*])

FRANZ.

### Physiologische Chemie.

Paul Rasenack, *Über die Süßstoffe des Eupatorium Rebaudianum und des Süßholzes*. Das Eupatorium Rebaudianum Bertonii (REBAUDIS Wasserdosten) gehört zur Familie der Kompositen, Abteilung Eupatoriaceen; die Pflanze kommt auf den hochgelegenen Kampflächen des Gebirgszuges Amambay vor und wird von der dortigen Guaranibevölkerung Caá-bêé oder azuca-cáa oder eira-cáa genannt. Fast alle Teile der Pflanze, besonders die Blätter, haben einen süßen Geschmack. Der Süßstoff wurde durch Ausziehen der Pflanzenteile mit A., Fällen des Filtrats mit Ä. und Auswaschen des Nd. mit Ä. erhalten. Das Rohprod. wird durch Methylalkohol gereinigt, aus dem es sich in feinen, weißen Nadeln abscheidet. Blätter enthalten 20—26% an rohem Süßstoff. Die Nadeln sind ll. in W., A., Amylalkohol, wl. in Methylalkohol, Aceton, fast unl. in Ä., Bzl. und anderen KW-stoffen; bis 180° bleiben sie beständig, bei 180—190° ballen sie sich zusammen, färben sich gelblich, erweichen und schmelzen unter Zers. und Gasentw. bei etwa 200—210° zu einer dunklen Fl. Die Zus. des Süßstoffes entspricht wahrscheinlich der Formel  $C_{48}H_{72}O_{21}$ . Während Glycyrrhizin, bezw. seine Ammoniumverb. in wss. Lsg. durch Lsgg. der Salze von Schwermetallen, sowie durch Aluminiumacetat,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$  gefällt wird, wird die Lsg. des Eupatoriumsüßstoffes durch diese Salze nicht verändert; der Süßstoff wird auch nicht durch  $H_2SO_4$  — im Gegensatz zu Glycyrrhizin — gefällt und bildet keine charakteristischen  $NH_4$ -Salze. Beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  spaltet sich der Süßstoff in ein in W. schwer l. Prod. u. Glucose. Das schwer l. Prod. ist geschmacklos, bildet mkr. kleine Prismen, F. 226—227°, von der Zus.  $C_{30}H_{40}O_6$ ; es scheint den Charakter einer S. zu besitzen. — Der in den Methylalkoholmutterlaugen verbleibende *Gerbstoff* des Eupatoriums gibt mit Eisenaunlsg. einen grünen, bei Ggw. von Alkali einen schwarzbraunen Nd. — In den Blättern ist noch ein Harz enthalten, das selbst in größeren Mengen sd. A. sehr schwer löslich ist.

Zum Vergleich mit dem Süßstoff des Eupatorium Rebaudianum hat Vf. die Süßstoffe der Süßholzwurzel untersucht und teilt seine bei der Darst. nach älteren Methoden gemachten Erfahrungen mit. Es wurde aus dem sauren glycyrrhizinsäuren Ammonium das Bleisalz und aus diesem durch  $H_2S$  die freie S. dargestellt und analysiert. Nach seinen Analysen kommt der *Glycyrrhizinsäure* (Glycyrrhizin) die Formel  $C_{44}H_{60}O_{18}$  zu. Die von einzelnen im Glycyrrhizin gefundenen geringen Mengen von N gehören Verunreinigungen des Prod. an. Verfärbt man bei der Darst. der Glycyrrhizinsäure auf k. Wege, so gelingt es, die Verb. in zweierlei

Krystallformen (Prismen oder Blättchen) rein zu isolieren (vgl. auch Arch. der Pharm. 245. 97; C. 1907. I. 1799). — Vf. konnte im Süßholz Saccharose nachweisen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 420—43. Mai.) PROSKAUER.

J. Weisberg, *Über eine linksdrehende Substanz, gefunden in den verdorbenen Rüben.* (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 511; C. 1908. I. 677.) In dem Saft mehr oder minder verdorbener Rüben ist eine in ihren Eigenschaften mit der Parapektinsäure von FRÉMY übereinstimmende, aber linksdrehende S. enthalten, die aus dem Pektin mit der fortschreitenden Zers. der Rüben entsteht, durch Bleiessig u. Kalk gefällt wird u. bei längerem Erhitzen mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Arabinose u. Galaktose bildet. Vf. nennt diese S. *l-Parapektinsäure*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 601—4. 20/5.) DÜSTERBERN.

J. Lewkowitsch, *Carapaöl.* Vf. untersuchte das aus Carapa grandiflora durch Kälte und h. (150° F.) Pressung mittels Druck von 150 Atmosphären erhaltene Öl und erhielt folgende Zahlen: D.<sub>40</sub><sup>20</sup> 0,9171, bezw. 0,9215, D.<sub>155</sub><sup>155</sup> 0,9261, bezw. 0,9306, E. 8°, bezw. 10°, F. 15—23°, bezw. 20—30°, VZ. 198,1, bezw. 201,8, Jodz. zahl 83,7, bezw. 72,6, REICHERT-MEISSELsche Zahl 3,75, bezw. 3,83, Unverseifbares 3,75, bezw. 1,59%. Die Merkmale der unl. Fettsäuren waren: Fettsäuren + Unverseifbares 94,03 u. 92,93%, F. 34,9 u. 38,9°, Neutralisationswert 202,3 u. 202,4, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 277,3 u. 277,1. Die unl. Fettsäuren bestehen daher aus: fl. SS. (Pb-Salze in Ä. 1.) 72,82 u. 64,62%, feste SS. (Pb-Salze in Ä. unl.) 26,47 u. 34,93%, Jodz. zahl der fl. Fettsäuren 94,74 u. 94,71, der festen Fettsäuren 8,8 u. 9,97. Die festen SS. bestanden zu 3,15, bezw. 6,6% aus Stearinsäure vom F. 65,6°. Das optische Drehungsvermögen des kalt gepreßten Öles betrug 2° 4' im 100 mm-Rohr. — Öl wie Ölkuchen besaßen intensiv bitteren Geschmack. (The Analyst 33. 184—87. Mai.) DITTRICH.

Thos. A. Henry u. S. J. M. Auld, *Das Vorkommen cyanhaltiger Glucoside in Futtermitteln.* In einer Reihe von Unterss. über die „Cyanbildung in Pflanzen“ haben DUNSTAN, HENRY und AULD (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 152; C. 1906. II. 893) in zahlreichen Pflanzen das V. von Glucosiden der Cyanwasserstoffsäure nachgewiesen. Da nun stets auch glucosidspaltende Enzyme vorhanden sind, u. da ferner einige dieser Pflanzen selbst oder aus diesen gewonnene Prodd. als Futtermittel verwendet werden, so hat es ein Interesse, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen eine solche Verwendung ohne Schaden erfolgen kann. Die Isolierung der in einem Material vorhandenen Cyanwasserstoffsäure zwecks ihrer Best. kann nicht durch Enzymspaltung bewirkt werden, da die hierbei entstehende Glucose eine hemmende Wrkg. auf die Rk. ausübt. Durch vergleichende Verss. läßt sich zeigen, daß, wenn das Glucosid durch sein Enzym zu ca. 49% gespalten wird, unter denselben Bedingungen durch steigende Mengen zugesetzter Glucose die Spaltung auf ca. 14% vermindert werden kann; im Verhältnis hierzu besitzen Rohrzucker, Fruchtzucker u. Ammoniumsulfat nur eine geringe, Invertzucker eine mittlere Wrkg. Dagegen führt eine partielle Isolierung des Glucosids und darauf folgende Zers. mit sd. Mineralsäuren zum Ziel; hierbei zerkleinert man möglichst schnell das zu untersuchende Material, extrahiert eine abgewogene Menge im Soxhlet mit A., verdampft den A. auf dem Wasserbade und destilliert den Rückstand mit ca. 50 ccm W. und 10 ccm 10%ig. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; das Destillat wird mit etwas überschüssigem Natriumdicarbonat versetzt und mit Jodlsg. bis zur B. einer schwach gelben Färbung titriert.

Nach diesem Verf. konnten im Leinsamen, in den Bohnen von Phaseolusarten, in Cassava und im Samen des Parakautschukbaumes (DUNSTAN, Proceedings Chem.

Soc. 23. 168; C. 1906. II. 1431) relativ große Mengen Cyanwasserstoff nachgewiesen werden. Wenn nun trotzdem beispielsweise Leinölkuchen ungefährlich ist, so erklärt sich dies wohl dadurch, daß das Enzym bei 60°, der Temperatur des Abpressens, zerstört worden ist; in ähnlicher Weise können auch die Bohnen von *Phaseolus lunatus* durch Abkochen unschädlich gemacht werden, obgleich damit keine Verminderung des Gehaltes an Cyanwasserstoff, wie TATLOCK u. THOMSON (The Analyst 31. 249; C. 1906. II. 1012) behauptet haben, verbunden ist. Hierbei muß aber berücksichtigt werden, daß das Verhalten dieser Glucoside im Darm unbekannt ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 428—32. 15/5. [6/4.\*] London.) FRANZ.

Paul Klempin, *Studien über das amylolytische Enzym im Hafer*. Das Optimum der Wrkg. des in Form eines Glycerinextraktes dargestellten amylolytischen Haferfermentes liegt etwa zwischen 40—70°. Hohen Temperaturen gegenüber ist das Ferment sehr resistent; erst bei 90—95° wird es vollständig wirkungslos. — Verdauungsverss. mit Stärke ergeben, daß das Ferment der SCHÜTZ-BORISSOWSchen Regel folgt. (Biochem. Ztschr. 10. 204—13. 26/5. [10/4.] Berlin. Physiolog. Inst. d. Kgl. tierärztl. Hochschule.) RONA.

M. Nierenstein u. T. A. Webster, *Weißer Mangrove von der Westküste Afrikas*. In einer solchen Rinde war Catechingerbstoff nachzuweisen, der allmählich eine „Blume“ gab, die aber nicht, wie üblich, aus Ellagsäure (NIERENSTEIN, Collegium 1905. 197; C. 1905. II. 527) bestand, sondern aus einer gelben, wahrscheinlich zu den Flavonon gehörigen Substanz. Da in der Rinde kein Zucker gefunden wurde, so ist der Gerbstoff nicht in Form eines Glucosids, sondern vermutlich in Verb. mit der gelben Substanz vorhanden. Die Zus. der Rinde in % war (die in Klammer stehenden Werte beziehen sich auf eine rote Mangroverinde gleicher Herkunft): W. 10,42 (10,42); Gerbstoff 22,8 (9,10); organische Nichtgerbstoffe 3,06 (13,64); unorganische Nichtgerbstoffe 2,95 (2,52); unl. bei 100° 62,77 (64,32). Der N-Wert (Collegium 1907. 244; C. 1907. II. 642) betrug 546 (476); der Rohfasergehalt (HENNEBERG) 42,78% (62,30%), die Asche 3,89% (4,69%); l. in KOH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waren 53,33% (33,01%). Mit FeCl<sub>3</sub> gab weiße Mangrove eine blaugrüne, rote Mangrove eine grüne Färbung; außerdem unterschieden sich beide Rinden in der Art der Ndd., die sie mit verschiedenen Chemikalien gaben. Färbende Eigenschaften waren bei der roten Mangrove nicht deutlich wahrnehmbar, während weiße Mangrove gegenüber verschiedenen Beizen ausgesprochenes Färbvermögen besaß. Es entspricht dies einer Beobachtung NIERENSTEINS (Chem.-Ztg. 30. 1101; C. 1906. II. 1783), nach der solches Färbvermögen nicht den verschiedenen Gerbsäuren, sondern den diese begleitenden färbenden Bestandteilen zukommt. Für die gelbe Substanz der weißen Mangrove schlagen Vff. den Namen „Laguncurin“ vor; sie gibt in 1%ig. Lsg. mit Eisen eine olivgrüne, mit Cu eine helle olivgrüne, mit Bi eine gelbe Färbung etc. Infolge der Abwesenheit von Phlobaphenen eignet sich weiße Mangroverinde zum Gerben von Buchbinderleder. (Quart. Journ. of the Inst. of Commer. Research in the Tropics 3. Nr. 6; Collegium 1908. 161—64. 16/5.) RÜHLE.

P. A. Levene und John A. Mandel, *Zur Chemie der Lebernucleoproteide*. 1. Mitteilung. *Über die Guanylsäure*. Vff. konnten aus dem Nucleoprotein der Leber eine Substanz gewinnen, die als  $\beta$ -Guanylsäure von BANG betrachtet werden könnte. Zur Darst. der Substanz wurde das Nucleoprotein in 2%ig. KOH über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann im sd. Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler erhitzt, die Lsg. neutralisiert, bei 35° eingengt, der gelatinöse Nd. durch wiederholtes Lösen in h. W. u. Ausscheidung beim Abkühlen gereinigt. Oder man macht die Lsg. des Nd. mit NH<sub>3</sub> alkal. und fällt mit A. — Der Körper



ist ähnlich, aber nicht identisch mit der BANGSchen Guanylsäure. Ist ll. in verd. Alkalien und SS. Ammoniakalische Ag-Lsg., wie FEHLINGsche Lsg. werden nicht reduziert. — 0,75 g Substanz, in 50 ccm einer 3%ig.  $H_2SO_4$  gel., dreht im 18,94 mm-Rohr +0,20°. Die Lsg., bei 150° 4 Stdn. erhitzt, dreht —0,96°. Zus.: C 36,35%, H 4,95%, N 18,65, 16,9, 18,47%, P 6,15, 7,2, 7,4%, O 33,9%; Asche ca. 20%. — Bei der Spaltung mittels des Essigsäure-Bleizucker-Verf. ließ sich Guanin gewinnen. Die üblichen Pyrimidinbasen kommen darin nicht vor; Hexosen ebenfalls nicht, hingegen Pentosen, wahrscheinlich ein Gemisch von l-Arabinose u. l-Xylose. Das Osazon war ll. in verd. A., F. 159—160°. (Biochem. Ztschr. 10, 221—28. 26/5. [14/4.] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. med. Research. New-York. Univ. u. Bellevue Hosp. Medic. College.)

RONA.

**Emil Aberhalden**, *Zur Frage des Albumosegehaltes des Gesamtblutes, des Plasmas und des Serums*. Die vom Vf. gegen FREUND geäußerten Einwände sind durch dessen Erwidmung (Biochem. Ztschr. 7. 361; C. 1908. I. 2186) nicht im geringsten entkräftet, auch hat FREUND keinen sachlich begründeten Einwand gegen Vfs. Unters. über den Albumosegehalt des Plasmas vorgebracht. (Biochem. Ztschr. 10. 277—82. 26/5. [4/5.]

RONA.

**R. Krimberg**, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. 10. Mitteilung. Über die Identität des Novains mit dem Carnitin*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 514; C. 1908. I. 141.) Möglichst genau nach der Vorschrift von KUTSCHER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 10. 528; C. 1906. I. 152) aus dem LIEBIGSchen Fleischextrakt dargestelltes Novain erwies sich mit dem Carnitin identisch. Aus 450 g LIEBIGS Fleischextrakt wurden 3 g Carmosin isoliert (F. 239—240°). Aus dem Filtrat der Silberverb. konnte ferner (Methode cf. Original) Oblitin als Oblitinplatinat (2,4 g, F. 216—217° unter Zers.; Zus.  $C_{15}H_{38}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ) erhalten und die vereinigten Filtrate mit einer 10%ig. Lsg. von Goldchlorwasserstoffsäure fraktioniert ausgefällt werden. Aus den ersten 5 Fraktionen konnten 7,74 g Golddoppelsalz des Carnitins isoliert werden (F. 151—152°, Zus.  $C_7H_{16}NO_3Cl_4Au$ ; Plättchen, hellgelbe und orangefarbene Nadeln). Die daraus dargestellte Base in salzsaurer Lsg. zeigte  $[\alpha]_D = -20,91^\circ$ . Aus dem Chlorhydrat dargestellte Sublimatverb.,  $C_7H_{16}NO_3 \cdot 2HgCl_2$ , aus h. W. umkrystallisiert, sehr feine Nadeln (F. 204—205°). Aus der Mutterlauge des Carnitingolddoppelsalzes ließ sich das Goldsalz einer bis jetzt noch unbekannt Base isolieren. Ausbeute 0,95 g. U. Mk. vierkantige Prismen von gleichmäßig heller Farbe. F. 126—128° zu einer roten Fl. Zus.  $C_6H_{12}N_2O_3AuCl_4$ . Außer diesem Körper und dem Carnitin ließ sich durch fraktionierte Fällung mit Goldchlorwasserstoffsäure kein anderer Körper mehr isolieren. — Novain ist mit dem Carnitin ( $\gamma$ -Trimethyloxybutyrobetain) identisch, und der Name „Novain“ muß demnach fallen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 466—80. 21/5. [11/4.] Moskau. Med.-chem. Lab. der Univ.)

RONA.

**Joseph Nerking**, *Die Verteilung des Lecithins im tierischen Organismus*. Zur Best. des Lecithingehaltes ganzer Tiere, bzw. Organe wurde das zu untersuchende Material fein zerkleinert, in feiner Schicht ausgebreitet bei 60° oder im Vakuum getrocknet, der Trockenrückstand 6—12 Stdn. bei 60° mit A. von 96% Tr bei neutraler Rk. ausgezogen, filtriert, der Rückstand wieder bei 60° getrocknet, fein pulverisiert und 12 Stdn. mit Chlf. oder Ä. ausgezogen. Der Alkoholauszug wurde bei 60° verdunstet, der Rückstand mit Chlf. oder Ä. ausgezogen, filtriert und das Filtrat mit dem zweiten Chlf.-, bzw. Ätherauszug vereinigt. Schließlich wurde das Lösungsmittel bei 60° verdunstet, der getrocknete Rückstand mit Soda-Salpeter verascht und in der Asche die Phosphorsäure bestimmt. Die Bestat. des gesamten

im Tier vorhandenen Lecithins ergaben folgende Resultate. Bei Kaninchen wurden an Lecithin in % des Lebendgewichtes gefunden: 0,3626, 0,4025, 0,382, 0,4478; beim Igel 0,7995, 0,8214. — Im Mittel aus zwei Analysen ergibt sich für die einzelnen Organe des Kaninchens (für das frische und das getrocknete Organ) in %: Lunge 1,52, 5,96; Herz 1,603, 5,863; Gehirn 3,863, 12,41; Rückenmark 11,164, 35,18; Nieren 1,34, 5,02; Milz 1,19, 4,23; Augen 0,35, 2,19; Leber 1,07, 3,82; Magen 0,884, 3,31; Darm 0,214, 0,629; Blut 0,149, 0,863; Muskeln 0,609, 2,59; Knochenmark 2,71, 3,31; Knochen 0,186, 0,271; Fell 0,208, 0,48; Nebennieren 2,39, 5,54; Hoden 1,03, 3,39, — Bemerkenswert ist beim Igel der hohe Lecithingehalt im Knochenmark (41,7%) und in den Nebennieren (21,23% für das frische, 92,0% für das trockene Organ). Im frischen Igelblut waren 0,265, bezw. 0,213% Lecithin. (Biochem. Ztschr. 10. 193—203. 26/5. [7/4.] Düsseldorf. Biochem. Abt. des Inst. f. exper. Therapie.)  
RONA.

**Joseph Nerking, Beiträge zur Kenntnis des Knochenmarkes.** Der Wassergehalt des Markes von Rinderknochen ist (im Mittel) für rotes Mark 5,17%, für gelbes Mark 3,63%. Asche (im Mittel) 0,128%. Der Gesamtwasserextrakt betrug für das rote Knochenmark 1,213%, für das gelbe 0,838%. In dem Wasserextrakt konnte nachgewiesen werden: Harnsäure, Hypoxanthin (0,0066%), Milchsäure (0,0153%), Inosit. Von Eiweißkörpern wurde gefunden im Wasserzug Serumalbumin, Serumglobulin, Deuteroalbumose, im Sodauszug ein eisenhaltiges Nucleoproteid, das Pentosan enthält, vielleicht Parahiston, ferner Mucin. — Gesamtfettgehalt im Mittel für rotes Ochsenmark 92,11%, für gelbes 98,10%. — Das Fett des roten Knochenmarkes ist weiß, ziemlich konsistent, das des gelben Markes halbflüssig, gelb. Die Farbenrkk. des gelben und des roten Markes weichen etwas voneinander ab (cf. Original). Bei der Elaidinprobe wird das Fett des roten Knochenmarkes in 1 Stunde fest, ist grünlichweiß, das des gelben Knochenmarkes wird erst in 16 Stdn. fest, ist grünlichblau. Refraktometerzahlen bei 40° für frisches rotes Mark 47,8, 48,0; Fett aus rotem Mark 48,5, 47,0, Fettsäure aus rotem Markfett 48,5, 47,0, Fett aus gelbem Mark 51,4, 50,8, 53,2, bei 25° 59,0, 60,2, 59,2. Fette SS. aus gelbem Knochenmarkfett bei 40° 38,2, 40,4. — Dichte für gelbes Markfett bei 15° 0,9150, weißes, bezw. rotes Markfett zu 0,9200, Fettsäuren aus gelbem Markfett 0,9050, Fettsäuren aus rotem Markfett 0,9090—0,9100. K. für Fett aus rotem Knochenmark 39—43°, aus gelbem Knochenmark 22—25°; für fette SS. aus rotem Mark 45—47°, aus gelbem Mark 33—35°. — Erstarrungspunkt für Fett aus rotem Knochenmark 29—30°, aus gelbem Knochenmark 19°; für fette SS. aus rotem Mark 39—40°, aus gelbem Mark 29—30°. — SZ. für frisches Mark (im Mittel) 0,74, VZ. (im Mittel) für Fette aus rotem Knochenmark 197,4, für gelbes Knochenmark 190,4, für fette SS. aus rotem Markfett (im Mittel) 202,15, aus gelbem Markfett 189,26. Mittelwert der Hehnerzahl 96,1. — REICHERT-MEISSLSche Zahl für Fett aus rotem Knochenmark (im Mittel) 0,55, für fette SS. aus rotem Knochenmark 0,247, für Fett aus gelbem Knochenmark 0,55, für fette SS. aus gelbem Knochenmark 0,357. Jodzahl. Für rotes Knochenmarkfett (im Mittel) 39,98, für gelbes Knochenmarkfett 66,86, für fette SS. aus dem roten Knochenmark 47,7, für fette SS. aus dem gelben Knochenmark 70,2. Atomzahl (im Mittel) für rotes Knochenmarkfett 34,12. — Das Fett aus rotem Knochenmark enthält 47,38% Ölsäure, 36,25% Stearinsäure, 16,36% Palmitinsäure, das aus gelbem Knochenmark 77,95% Ölsäure, 14,22% Stearinsäure, 7,83% Palmitinsäure. Cholesterin (im Mittel) für rotes Mark 0,2853%, für gelbes 0,2968%. — Lecithin im Durchschnitt für rotes Knochenmark vom Rind 0,2017%, für gelbes 0,1841%. — Bei einem Kaninchen fand Vf. im frischen Mark einen Lecithingehalt von 4,53%, bei einem Igel 41,7%. — Glykogengehalt des roten Knochenmarkes 0,0398%. — Fe im gelben Knochenmark 8,533%, im roten

14,388%. — Ptomaine aus frischem Mark 0,05%, aus nicht frischem 0,3355%. (Biochem. Ztschr. 10. 167—91. 5/5. [30/3.] Düsseldorf. Biochem. Abt. des Inst. f. exp. Ther.) RONA.

L. de Jager, *Über die Reaktion des Harnes*. Die Unterss. des Vf., deren Einzelheiten in einem Referat nicht wiedergegeben werden können, zeigen, daß der normale Urin in der Regel nur zweifach saure Phosphate enthält. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 481—504. 21/5. [16/4.] Stiens [Niederlande]) RONA.

J. E. Abelous u. E. Bardier, *Versuch zur Trennung der blutdrucksteigernden Substanzen des normalen Harns*. Zur Trennung der blutdrucksteigernden Substanzen von den inaktiven oder entgegengesetzt wirkenden Verb. verfährt man wie folgt. 1000 ccm menschlichen Harn versetzt man so lange mit pulverisiertem  $HgCl_2$ , als noch ein Nd. entsteht, filtriert sodann, behandelt das Filtrat mit  $H_2S$ , filtriert von neuem, dampft das Filtrat auf etwa 10 ccm ein, nimmt den Rückstand in 300 ccm absol. A. auf, filtriert, befreit das Filtrat durch Dest. vom A., macht den Rückstand zunächst mit pulverisiertem  $NaHCO_3$ , zum Schluß mit etwas Natronlauge alkal. u. schüttelt die M. mehrmals mit Ä. aus. Die äth. Lsg. versetzt man vorsichtig so lange mit einer gesättigten äth. Oxalsäurelsg., bis keine Trübung mehr erfolgt, filtriert den Nd. (Substanz A) ab, trocknet ihn über  $H_2SO_4$  u. dunstet das Filtrat zur Trockne (Substanz B). Die wss. Lsg. von A ruft bei intravenöser Injektion eine starke Erregung des Atmungszentrums u. gleichzeitig eine dauernde und intensive Steigerung des Blutdruckes hervor, während die Lsg. von B die Atmung nicht beeinflußt und den Blutdruck vorübergehend erniedrigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1057—58. [18/5.]) DÜSTERBEHN.

Leonor Michaelis u. M. Ehrenreich, *Die Adsorptionsanalyse der Fermente*. Es wurden einige Fermente auf ihr Verhalten gegen verschiedene Adsorbentien geprüft. Adsorbiert wird *pflanzliche Diastase* von Kaolin in neutraler und alkal. Lsg. gar nicht, in saurer vollständig, von Talcum bei keiner Rk., von Kohle in alkal. Lsg. von einem genau bestimmbar Grade gar nicht, in neutraler u. saurer Lsg. quantitativ, ferner von Tonerde bei neutraler u. alkal. Rk. vollkommen, bei saurer Rk. unter sonst gleichen Bedingungen unvollkommen. *Speicheldiastase* wird adsorbiert von Kaolin, von Talcum, von Kohle, von Tonerde bei jeder Rk. — *Trypsin* wird adsorbiert von Kaolin bei neutraler u. saurer Rk. vollkommen, bei alkal. Rk. nicht ganz vollkommen, von Kohle bei jeder Rk. vollkommen, von Talcum und Tonerde bei neutraler und saurer Rk. vollkommen, bei alkal. fast vollkommen. — *Pepsin* wird vom Talcum, von Kohle, von Tonerde bei neutraler und saurer Lsg. vollkommen adsorbiert. Zwischen der proteolitischen u. labenden Wrkg. herrscht vollständige Übereinstimmung. — *Invertin* wird von Kaolin bei keiner Rk., von Kohle hingegen bei jeder Rk. adsorbiert. Talcum adsorbiert Invertin bei saurer Rk. komplett, bei alkal. fast gar nicht. Tonerde adsorbiert bei jeder Rk. einen großen Teil des Invertins. — Nach der hauptsächlich an Farbstoffen gewonnenen Erfahrung, daß Kaolin Basen, Tonerde, SS. adsorbiert, lassen sich aus den erwähnten Tatsachen Rückschlüsse auf den Säure- oder Basencharakter der Fermente ziehen. (Biochem. Ztschr. 10. 283—99. 26/5. [29/4.] Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenh. am Urban.) RONA.

Martin Jacoby, *Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente*. 7. Mitteilung. *Über den Nachweis des Trypsins*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 8. 40; C. 1908. I. 1297.) Das Ricin wird auch durch Trypsin aufgeheilt (vgl. Biochem. Ztschr. I. 71) und kann (1 g in 100 ccm 1¼%ig. NaCl-Lösung gelöst) deshalb zur Trypsin-

bestimmung benutzt werden. Auch mit Edestin kann man Trypsinprüfungen durch Aufhellung vornehmen, nur muß man wegen der Löslichkeit des Edestins in Alkalien etwas mehr Edestin anwenden, ohne die Alkalimenge zu vermehren. — Auch gekochtes Serum eignet sich zum Trypsinnachweis; als Bestimmungsmethode ist aber die mit Ricin die zweckmäßigste. (Biochem. Ztschr. 10. 229—31. 26/5. [16/4.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenh. Moabit.) RONA.

**Martin Jacoby**, *Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente. 8. Mitteilung. Über die Einwirkung von Trypsin auf Serum.* Wie Pepsin (vgl. Biochem. Ztschr. 2. 147; C. 1907. I. 180) hellt auch Trypsin trübes Serum zunächst vollkommen auf, so daß auch beim Aufkochen die Lsg. klar bleibt. Beobachtet man die Proben noch einige Stunden länger, so werden sie wieder trübe, Ndd. setzen sich ab, die auch beim Kochen bestehen bleiben. Je mehr Trypsin vorhanden ist, umso beschleunigter tritt dieser Vorgang ein. — Fügt man zu wirksamen Trypsinproben am Beginn des Vers. autitryptisch wirksames normales Pferdeserum, so verzögert sich, resp. unterbleibt die Aufhellung, u. auch die nachträgliche Trübung findet nicht statt. Nach eingeleiteter Verdauung verhindert der Zusatz von Normalserum die B. des Nd. nicht immer. (Biochem. Ztschr. 10. 232—35. 26/5. [16/4.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenh. Moabit.) RONA.

**Wolfgang Ostwald**, *Über die Lichtempfindlichkeit tierischer Oxydasen und über die Beziehungen dieser Eigenschaften zu den Erscheinungen des tierischen Phototropismus.* In der Mitteilung, bezügl. deren zahlreichen Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, wurde nach photochemischen Unterlagen für die phototropischen Rkk. der Tiere gesucht. Insbesondere sollte die Annahme, daß die phototropischen Rkk. der Tiere in engem Zusammenhange mit den Vorgängen der allgemeinen Gewebeatmung stehen, experimentell gestützt werden. Es wurde dabei die Lichtempfindlichkeit der oxydativen Fermente (Katalase u. Peroxydase), die bei der Gewebeatmung eine wichtige Rolle spielen, geprüft. Katalasenextrakte werden durch Belichtung zerstört, desgleichen wird auch die  $H_2O_2$ -Zers. selbst durch Licht bedeutend verlangsamt. Auch die lebenden Bäumchen von *Porthesia chrysorrhoea* erleiden bei Belichtung einen beträchtlichen Verlust an Katalase. Im Dunkeln findet sowohl bei 8—10°, wie auch bei 15—19° eine anfängliche Vermehrung der Katalase statt, die bei längerer Versuchsdauer in eine Abnahme der Katalase übergeht. Die physiologische B. der Katalase scheint durch gelbe Strahlen begünstigt, durch violette gehemmt zu werden. Näheres über den Einfluß der Belichtung auf den Peroxydasengehalt tierischer Extrakte cf. Original. Im allgemeinen stützen die gewonnenen Tatsachen durchaus die Annahme, daß die phototropischen Rkk. der Tiere im engsten Zusammenhange mit den Vorgängen der allgemeinen Gewebeatmung stehen. Positiv phototropische Tiere sind außerordentlich katalasereich, aber sehr peroxydasearm, negativ phototropische hingegen sehr peroxydasereich u. relativ katalasearm. (Biochem. Ztschr. 10. 1—130. 5/5. [15/3.] Leipzig. Zool. Inst. d. Univ.) RONA.

**A. Gigon und T. Rosenberg**, *Über die Einwirkung des Mangan- und Eisensulfats auf diastatische Fermente.* Zu frischem, durch Zentrifugation gewonnenen Blutserum wurde 1—2%ige Stärkekleisterlag. und geringe Mengen von Mangan- oder Eisensulfat gegeben. Durch Polarisierung wurde der Zuckergehalt bestimmt. Die normale amylolytische Wrkg. der Blutserumdiastase wurde durch die Ggw. der geringen Mengen Schwermetallsalze bedeutend erhöht. Auch auf das amylolytische Ferment des Pankreassaftes wird durch diese Salze ein deutlich begünstigender Einfluß ausgeübt. Vff. betrachten sie deshalb als symodynamogene Agentien oder

Hilfsstoffe im Sinne von BREDIG. (Ergebnisse d. Physiol. 1902. I. 204.) (Skand. Arch. f. Physiol. 20. 423—31. 19/5. [5/3.] 1908. Stockholm. Physiol. Lab. d. Carol. medico-chirurg. Inst.)  
GUGGENHEIM.

F. Battelli und Lina Stern, *Über das Vorkommen der Antikatalase im Tierorganismus. Bemerkung zur Mitteilung von H. de Waele und A. J. J. Vandevelde.* Die Verss. von H. DE WAELE und A. J. J. VANDEVELDE (vgl. Biochem. Ztschr. 8. 264; C. 1908. I. 1940) stehen in keinem Zusammenhange mit den Arbeiten der Vf. über Antikatalase. (Biochem. Ztschr. 10. 275—76. 26/5. [30/4.] Genf. Physiol. Inst. d. Univ.)  
RONA.

Th. Gaßmann, *Chemische Untersuchungen der Zähne.* Die auffallendsten Differenzen zwischen Menschen- u. Tier-(Hunde-)zähnen machen sich in ihrem Gehalt an Glühverlust und Kalk geltend:

	Menschenzähne				Hundezähne (5)
	Eckzähne (1)	Milchzähne (2)	Weisheitszähne (3)	Zähne 60jähr. (4)	
H <sub>2</sub> O-Gehalt (%)	8,09	8,76	6,91	8,27	10,97
Glühverlust (%)	22,2	22,84	18,33	21,42	25,99
Ca (%)	29,78	29,54	31,65	30,25	27,23

Elementaranalyse der gepulverten, bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Zahnsubstanz zeigte, daß der Gehalt an N bei Menschen- und Tierzähnen der gleiche ist (gefunden bei (1) 3,11%, bei (2) 3,01%, bei (3) 2,71%, bei (4) 3,11%, bei (5) 3,24%), während der von C und H differiert. (Für Menschenzähne C 8,47 und 8,07%, H 1,71 und 1,94%; für Tierzähne C 10,05 und 10,24%, H 2,74 u. 2,72%). Die Phosphorsäure schließt sich in ihren Gehaltsschwankungen eng an den Kalk an. Mg betrug 0,73—0,82%, CO<sub>2</sub> 4,32—5,29%. Menschenzähne sind reicher an K u. Cl (bei Menschenzähnen K 0,27—0,35%, Cl 0,24—41%, bei Tierzähnen K 0,15%, Cl 0,17%), Hundezähne reicher an Na (Na bei Menschenzähnen 0,61—0,67%, bei Tierzähnen 0,94—1,05%). Bemerkenswert ist, daß der Weisheitszahn den größten Kalkgehalt und den kleinsten Glühverlust besitzt. Was die Best. der Fl. anlangt, konnte Vf. eine Ätzrk. nicht beobachten. Die nach Angabe von HEMPEL ausgeführten Flüssigkeitsbest. ergaben ähnliche Werte, wie HEMPEL gefunden, es ergab sich aber, daß das in W. aufgelöste Gas der Hauptsache nach aus gasförmigem HCl und nicht aus SiF<sub>4</sub> bestand. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 455—65. 21/5. [10/4.] Zürich.)  
RONA.

G. v. Bunge, *Die Kochsalzsurrrogate der Negerstämme.* Um festzustellen, ob der Gebrauch kalireicher Aschen in der Nahrung bei den Negerstämmen Afrikas die Regel oder nur Ausnahme ist, untersuchte Vf. acht Aschenproben aus den verschiedenen Teilen Afrikas. Es zeigte sich, daß fünf im Verhältnis zum K weit größere Mengen Na als unsere Na-reichsten Nahrungsmittel besaßen, nur drei waren so K-reich und Na-arm wie unsere K-reichsten vegetabilischen Nahrungsmittel. (Ztschr. f. Biologie 51. 105—14. Basel. Februar.)  
RONA.

Arnold Orgler, *Bemerkungen zu den Arbeiten von Aron und Sebauer: „Untersuchungen über die Bedeutung der Kalksalze etc.“, und von Aron und Frese: Die Verwertbarkeit verschiedener Formen des Nahrungskalkes etc.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 8. I. 9. 185; C. 1908. I. 1302 u. 1720.) Körpergewichtszunahme und Kalkansatz gehen nicht parallel, wie es nach der Annahme von ARON sein müßte. Auch ver-

läuft der Körpergewichtszuwachs nicht gleichartig, wodurch die Voraussetzung, auf der die Berechnung von ABON basiert, fällt. (Biochem. Ztschr. 10. 236—39. 26/5. [18/4.]) RONA.

• **Chasaburo Kusumoto**, *Die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren im Harn nach Einführung von Salicin in den Körper des gesunden und des pankreaslosen Hundes.* Verss. an Hund u. Kaninchen zeigen, daß von dem subcutan oder per os eingeführten Salicin ein wesentlicher Bruchteil unverändert ausgeschieden wird. Von dem im Salicin eingeführten Saligenin wurden weiterhin beim Kaninchen nach subcutaner Einspritzung 7,8%, nach Einführung per os 13,3%, beim Hunde nach subcutaner Einspritzung 10,2, bezw. 16,8%, nach Darreichung per os 25,9% in Form von Ätherschwefelsäure ausgeschieden. Nach der Einführung des Salicins vom Darne aus ist die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren sowohl beim Hunde als beim Kaninchen größer als nach der subcutanen Einspritzung. Zu dem durch die Gewebsfermente in Freiheit gesetzten Saligenin kommt noch das durch Spaltung im Darm entstehende hinzu. — Die B. von Ätherschwefelsäuren nach subcutaner Einfuhr von Salicin findet auch nach Pankreasextirpation in ausgiebigem Maße statt. Es scheint jedoch die Glykosidspaltung durch die Extirpation des Pankreas beeinträchtigt zu werden. (Biochem. Ztschr. 10. 264—74. 26/5. [28/4.] Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst.) RONA.

**J. Bernstein**, *Zur Thermodynamik der Muskelkontraktion.* I. Über die Temperaturkoeffizienten der Muskelenergie nebst Versuchen über den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung kolloidaler Lösungen. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre ist auch auf lebende Körpersysteme unbedenklich anzuwenden. Der Muskel ist eine „chemodynamische“ Maschine. Man kann die bekannte HELMHOLTzsche Formel für die freie ( $F$ ) und die gesamte Energie ( $U$ ) auf ihn anwenden.  $F \leq U + T \cdot \frac{dF}{dT}$ .  $U$  ist von der Temperatur abhängig; sie hängt von der angesammelten Energie und ihrer Auslösbarkeit ab, die beide Temperaturfunktionen sind. — Für die Reizung von Froschmuskeln mit Öffnungsschlägen ergibt sich mittels einer Kompensationsmethode, daß die Kraft der isometrischen u. der isotonischen Zuckung bei niedriger Temperatur größer ist als bei Zimmertemperatur. Der Temperaturkoeffizient der freien Energie des Muskels („physikalischer“ Temperaturkoeffizient) ist negativ. Der Nützlichkeitskoeffizient der Muskelmaschine nimmt mit sinkender Temperatur zu. Der „chemische“ Temperaturkoeffizient der ausgelösten Gesamtenergie hingegen ist positiv. Man findet ein Mittel beider Temperaturkoeffizienten, den „empirischen“ Temperaturkoeffizienten, der bei den Verss. des Vfs. stets negativ ist. Auch beim Tetanus mißt man nicht einen einzigen Temperaturkoeffizienten, sondern ein Mittel, das aber stets positiv ausfällt. Bei Verss. zwischen Zimmertemperatur u. 30° ergeben sich bald positive, bald negative Temperaturkoeffizienten, weil bald der physikalische, bald der chemische Wert die Oberhand hat.

Die bekannte Regel, daß eine Erhöhung der Temperatur um 10° die Reaktionsgeschwindigkeit etwa verdoppelt, ist in der Biologie nur mit Vorsicht anzuwenden, weil auch die vorhandene Energiemenge, die Reizbarkeit und die Reizleitung einen Temperaturkoeffizienten hat. Der Vf. hat 1871 Messungen über die Dauer der Kontraktionswelle an einem kleinen Muskelteil unternommen, nach denen  $Q_{10} = 1,5$  ist. Der Temperaturkoeffizient der ausgelösten Energiemenge ist wohl von derselben Größenordnung, wie der der Reaktionsgeschwindigkeit.

Da 20—40% der Gesamtenergie in Muskelarbeit verwandelt werden, kann die Spaltung des Traubenzuckers in Milchsäure, die nur ca. 3% der Verbrennungswärme

des Zuckers als Wärme freimacht, die Muskelarbeit nicht decken. Vielmehr muß schon zu Beginn der Zuckungskurve  $\text{CO}_2$  gebildet werden. Da die Quellung und der osmotische Druck positive Temperaturkoeffizienten haben, sind sie als Erzeuger der Muskelenergie ausgeschlossen; denn der physikalische Temperaturkoeffizient der Muskelenergie ist negativ, was ENGELMANNs Quellungstheorie widerspricht. Negativ ist hingegen der Temperaturkoeffizient der elastischen Energie fester Körper und der Oberflächenenergie. Der Muskel verkürzt sich beim Erwärmen und erwärmt sich beim Dehnen (wie Kautschuk). Die elastische Energie des ruhenden Muskels hat einen positiven Temperaturkoeffizienten. Der Vf. findet nach der I. TRAUBESchen Tropfmethode, daß der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung kolloidaler Legg. u. Fll. erheblich groß ist: Für Blut, Serum, Milch findet der Vf.  $\Delta\alpha_{10}$  zu  $-0,08$ , für konz. Gummi arabicum-Lsg. zwischen  $0$  und  $20^\circ$  sogar über  $-0,1$ , d. h. einen Wert, der sich dem empirischen Temperaturkoeffizienten der Muskelleistung nähert. Die vom Vf. aufgestellte Oberflächenspannungstheorie der Muskelkontraktion wird durch diesen Befund gestützt. — Daß der physikalische Temperaturkoeffizient der Muskelenergie negativ ist, leitet der Vf. in einer eingehenden Diskussion auch aus Arbeiten anderer Forscher ab. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 129—95. 1/4.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Jappelli, *Untersuchung über die Speichelabsonderung. II. Speichelvarietäten und Einfluß des Reizungsortes auf die physiko-chemischen Eigenschaften des Unterkieferspeichels.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 7. 431; C. 1908. I. 1196.) Die zur Erforschung des Einflusses der Reizstelle auf die physiko-chemischen Eigenschaften des Speichelsekretes angestellten Unterss. zeigten, daß letztere je nach der Reizstelle verschieden ist; so ist der Speichel nach Reizung der Gehirnrinde stets sehr konzentriert, der Reflexspeichel verhältnismäßig verd., der sog. spontane Speichel sehr wässrig. Eine Beziehung zwischen dem osmotischen Druck des Blutes und des Speichels besteht nicht. Nur der unter bestimmten u. konstanten experimentellen Bedingungen erhaltene Chordaspeichel zeigt einen osmotischen Druck, den man gleichmäßig konstant nennen kann. Weitere Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. Biologie 51. 42 bis 78. Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.)

ROMA.

W. Stoeltzner, *Die zweifache Bedeutung des Calciums für das Knochenwachstum.* Das Ca reizt zunächst das osteogene Gewebe zu vermehrter B. von Knochengewebe an, dann lagert es sich in dem neugebildeten Knochengewebe ab. Strontium übt einen noch stärkeren Reiz auf das osteogene Gewebe aus, ist aber nicht befähigt, sich im neugebildeten Gewebe abzulagern. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 599—604. 13/5. Halle a. S. Univ.-Poliklinik f. Kinderkrankheiten.)

ROMA.

S. J. Meltzer und J. Auer, *Die antagonistische Wirkung des Calciums auf den hemmenden Einfluß des Magnesiums.* (Amer. Journ. Physiol. 21. 400—19. — C. 1908. I. 1307.)

BRAHM.

S. J. Meltzer und J. Auer, *Ein Vergleich der Wirkung des Strontiums mit der Calcium- und Magnesiumwirkung.* Durch die vorliegenden Verss. konnten Vff. nachweisen, daß Strontium ganz anders wie Calcium wirkt. Letzteres ist nicht der Antagonist des Strontiums. Auch unterscheidet sich letzteres in physiologischer Hinsicht vom Mg. (Amer. Journ. Physiol. 21. 449—53. 1/5. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research Departm. of Physiol. and Pharmacolog.)

BRAHM.

Frank W. Bancroft, *Über die Wirkungsweise der salinischen Abführmittel.* Die Wrkg. der salinischen Abführmittel hängt sowohl von der direkten Erregung der

Darmperistaltik u. Darmsekretion durch die Salze als von der mechanischen Wrkg. des Volumens der in den Darm eingeführten Lsg. ab. Frühere Verss. des Vfs. beweisen, daß die Einführung einer  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. in die Blutbahn gerade so wie die Einführung per os eine Abführwrkg. erzielt. Verss. von HAY u. von FRANKL (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 386; C. 1908. I. 399) hatten nur deshalb nicht den gleichen Erfolg, da ihre Lsgg. zu konzentriert waren. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 616—24. 13/5. Berkeley. Cale J. N. S. A. R. SPRECKELS Physio-LOG. Lab. of the Univ.) RONA.

N. Zuntz, *Zur Erklärung der „spezifisch-dynamischen Wirkung“ der Eiweißstoffe.* Die erhöhte Wärmeproduktion nach Eiweißzufuhr wird durch GRAHAM LUSK damit erklärt (Zentralblatt f. Physiol. 21. 861), daß der Verwendung der Aminosäuren für die energetischen Bedürfnisse des Körpers eine Desamidierung vorangehen müsse, wobei Wärme verloren gehe. Die Erklärung ist unrichtig, da in Wirklichkeit die Aminosäure im Tierkörper auch nicht die vollständige Verbrennungswärme liefert, weil die  $\text{NH}_2$ -Gruppe nicht zu elementarem N u. W. verbrennt. Berücksichtigt man dies, so wird bei der Desamidierung keineswegs überschüssige Wärme frei, es ist vielmehr eine Energiezufuhr notwendig. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 67—69. 2/5. [24/4.] 1908. Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Ferd. Blumenthal u. Friedrich Herschmann, *Atoxy- und Anilinvergiftung.* Die Unterss. der Vff. zeigen, daß nach Atoxylinjektionen (bei Menschen und Kaninchen) nachweisbare Mengen von Anilin nicht gebildet werden und daß daher die Vergiftungserscheinungen nach Atoxylinjektionen nicht als Anilinvergiftung gedeutet werden können. — Wurde der Harn (10 ccm) nach Atoxylinjektion (0,4 g beim Menschen) in den ersten 24 Stunden mit einigen Tropfen starker HCl versetzt, 2 bis 3 Tropfen einer 1%ig.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. in der Kälte hinzugefügt, dann  $\beta$ -Naphthylamin in salzsaurer Lsg. zugefügt, so bildete sich eine dunkelrote Fl., schließlich ein bräunlicher, in W., Alkalien, SS., A., Ä. unl. Nd. — Die Rk. dürfte nicht dem unveränderten Atoxylin, sondern einem dem nahestehenden Körper, der die Amido- und die Arsengruppe enthält, zukommen. Innerhalb 24—48 Stunden konnte auch nach jeder Einspritzung (von 0,1—0,4 g Atoxylin) im Harn starke  $\alpha$ -Naphtholrk. gefunden werden, später nicht mehr oder nicht mehr deutlich. (Biochem. Ztschr. 10. 240—44. 26/5. [17/4.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

B. Magnus, *Versuche am überlebenden Dünndarm von Säugetieren. 7. Mitteilung. Zur Wirkung kleinster Atropinmengen auf den Darm.* Vergl. C. 1908. I. 1727.) Entgegen der Angabe UNGERS (PFLÜGERS Arch. der Physiol. 119. 373; C. 1907. II. 1434) konnte Vf. eine beruhigende Wrkg. kleinster Atropindosen ( $\frac{1}{10}$  mg bis 5 cg auf 2000 ccm RINGERSche Fl.) auf den normalen Dünndarm der Katze nicht beobachten. Vf. muß auch daran festhalten, daß das Physostigmin auch an sicher zentrenfreien Präparaten Erregungserscheinungen hervorruft. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 95—98. 21/5. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

A. Zimmern u. S. Turchini, *Wärmewirkungen von hochfrequenten Strömen auf den Organismus.* Tiere u. Menschen reagieren gegen den JOULE-Effekt der Ströme von hoher Frequenz, wie gegen jede Zufuhr von rascher Erwärmung, der Hund durch Atembeschleunigung, der Mensch durch periphere Gefäßerweiterungen. Falls der nervöse App. die zugeführte Wärme nicht zu regulieren vermag, ist es wahrscheinlich, daß die Abwehr der Wärmeschädigung durch Verringerung der Intensität der Wärmeezeugung im Organismus eintritt. Die JOULEsche Wärme hoch-



frequenter Ströme ist eine milde Form der Thermo-therapie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 989—91. [11/5\*.] LÖB.

**Kaoru Omi**, *Über das Verhalten des Salicins im normalen und diabetischen Organismus.* Die Leber und Niere des Pflanzenfressers (Kanichen, Hammel, Rind, Schwein) enthalten ein Salicin spaltendes Enzym, ein Emulsin, das in den Organ-extrakten der Fleischfresser in manchen Fällen gar nicht, in anderen nur mit schwacher Wrkg. nachweisbar ist. Wie Fleischfresser verhält sich auch der Mensch. In der Leber von Hunden ist nach der Exstirpation des Pankreas eine Emulsin-wrkg. nachweisbar, die sich bei normalen Hunden nicht findet. (Biochem. Ztschr. 10. 258—63. 26/5. [28/4.] Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) RONA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**R. Magnus**, *Kann man den Angriffspunkt eines Giftes durch antagonistische Giftversuche bestimmen?* Die vom Vf. angeführten Beispiele zeigen, daß diese Frage verneint werden muß. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 99—112. 21/5. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

**M. Siegfeld**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung des Butterfettes.* Be-zugnehmend auf frühere Unterss. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 288; C. 1907. II. 621) gibt Vf. die Ergebnisse der Unters. verschiedener Butterproben an, in denen nicht nur die Stearinsäure, sondern auch die Palmitinsäure stark zugunsten der Myristinsäure zurücktritt. (Chem.-Ztg. 32. 505—6. 23/5. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) RÜHLE.

**Costantino Gorini**, *Untersuchungen über eine schwere Krankheit im Gorgonzola-käse.* Vorläufige Mitteilung. Es handelt sich um ein Weich- und Gelbwerden von Gorgonzolakäse, der dabei einen anormalen Geruch annimmt. Nach Vf hängt diese krankhafte Erscheinung wohl mit dem Auftreten von Oidiumbakterien, ins-besondere von Oidium lactis, in der Käsemasse zusammen, doch bedarf diese An-nahme noch der experimentellen Nachprüfung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 568—69. 26/4. [5/4.] Mailand. Bakteriolog. Lab. der höh. Landw. Schule.) ROTH-Cöthen.

**W. Seifert**, *Fehler und Krankheiten des Weines.* Als Weinkrankheiten dürfen nach Ansicht des Vfs. nur solche Zustände des Weines angesehen werden, welche in einer durch Mikroorganismen verursachten fortschreitenden Veränderung oder Zerstörung einzelner oder mehrerer Weinbestandteile und in der B. neuer, den Wein schädigender Stoffe bestehen; die Einw. der Mikroorganismen kann hierbei eine direkte oder indirekte sein. Alle übrigen abnormalen Zustände sind als Fehler zu betrachten. Die Ursachen der Fehler und Krankheiten des Weines liegen entweder schon in der abnormalen Beschaffenheit der Trauben oder in einer fehlerhaften oder nachlässigen Kellerbehandlung. Vf. erörtert des weiteren die wichtigsten Fehler und Krankheiten und gibt deren kellermäßige Behandlung mit Berücksichtigung der gesetzlichen Bestat. an. (Mitteil. des Vereins zum Schutze des österr. Weinbaues an seine Mitglieder. Nr. 132. 1/4. [25/3.] Klosterneuburg. Vortrag vor der Generalvers. des Vereins zum Schutze des österr. Weinbaues. Sep. vom Vf. 14 Seiten.) HEIDUSCHKA.

**A. Gardrat**, *Die Zusammensetzung der Weindestillationsprodukte, Getreidebrannt-weine und des Industriespiritus vom hygienischen Standpunkt aus betrachtet.* An der Hand von Tabellen, welche die Zusammensetzung von Weinbranntweinen aus der

Charente (Eau de vie de Cognac), aus Südfrankreich und Algier, ferner von Getreide- und Fruchtbranntweinen und von Industriespiritibus enthalten, versucht Vf. den Nachweis zu führen, daß es nicht angängig ist, sämtliche Alkoholdestillationsprodd. in 2 Kategorien einzuteilen, in die guten *Branntweine*, die durch Dest. von Wein oder Früchten gewonnen werden, und in die schädlichen Branntweine, worunter sämtliche übrigen industriell gewonnenen Alkohole fallen. Gerade der Handelsspiritibus weist einen viel geringeren Verunreinigungs-koeffizienten auf (15 g pro hl), als speziell die Branntweine aus Südfrankreich u. Algier (500—600 g pro hl). Letztere seien häufig aus verdorbenen Weinen destilliert, und deren Genuß sei vom hygienischen Standpunkte aus zu verwerfen. Die Tabellen sind im Original einzusehen. (Moniteur scient. [4] 22. I. 302—7. Mai) BRAHM.

Hermann Matthes und Otto Rohdich, *Über den Gehalt der Kakaobohnen an löslicher Kieselsäure*. Da das Verhältnis von Sand zu l. SiO<sub>2</sub> in den einzelnen Kakaosorten sehr verschieden ist, ermöglicht die Best. der letzteren nicht den Nachweis eines Schalenzusatzes. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 19; C. 1908. I. 664.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 166—69. 15/5. [13/4.] Jena. Inst. f. Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) RÜHLE.

Gebr. Stollwerk A.-G., *Über Puderkakao*. Die von MATTHES (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 61; C. 1908. I. 1333) untersuchten Kakaomarken der Firma Gebr. STOLLWERK entsprechen nicht durchweg den Handelsmarken dieser Firma, von denen 8 einen Fettgehalt von 25—32%, 4 einen solchen von 20—25% und 1 von etwa 15% besitzt; der Feuchtigkeitsgehalt beträgt 3,5—6%. (Vgl. nachfolgendes Ref.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 169—70. 15/5. [30/3.] Köln.) RÜHLE.

H. Matthes, *Nachschrift zu vorstehender Mitteilung der Firma Gebr. Stollwerk über Puderkakao*. (Vgl. vorst. Ref.) Die untersuchten Kakaoproben waren Muster, welche von dritter Hand unmittelbar bei der Firma eingefordert worden waren. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 170—71. 15/5. [12/5.] Jena.) RÜHLE.

H. Matthes u. O. Rohdich, *Über die unverseifbaren Bestandteile der Kakaobutter*. Die Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 19; C. 1908. I. 664 beschriebenen, aus Kakaobutter gewonnenen Phytosterine sind nur recht schwierig zu trennen; es ist beachtenswert, daß bei diesen in chemischer und kristallographischer Hinsicht so ähnlichen Körpern durch Krystallisation eine annähernde Trennung gelingt. Leichter noch gelangt man zu den Verbb., wenn man das Rohphytosterinacetat mit Br und Eg. behandelt und die gebromten Derivate reduziert und verseift. So ergibt sich aus dem Phytosterinacetattetrabromid ein *Phytosterin vom F. 162—163°* (früher 146°); dasselbe bildet nach LINCK dünne Blättchen von teils rhombischem, teils hexagonalem Umriß. — Das Phytosterinacetatdibromid liefert ein *Phytosterin vom F. 139°* (früher 135—136°); besitzt scheinbar hexagonale Umgrenzung (LINCK). — Aus dem mittels PAe. aus Kakaoschalen extrahierten Fett erhält man nach der Verseifung neben Phytosterin auch die gelbe, wohlriechende Substanz; dieser Stoff ist also nicht etwa durch Würzung in die Kakaobutter gelangt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1591—92. 23/5. [6/5.] Jena. Pharm. Inst. d. Univ.) JOST.

A. Heiduschka und O. Herb, *Über Kakaofett*. Von Kakaofrüchten aus Port of Spain, Trinidad, die bis zu ihrer Verarbeitung in Salzwasser konserviert worden waren, wurde das Fett mittels Ä. extrahiert. Es besaß nicht das Kakaoaroma. Die Ausbeute betrug 52% der von der Schale befreiten, bei 25—30° getrockneten Samen, die HEHNERSche Zahl 94,9, die Refraktometerzahl bei 35° 49,5, bei 40° 46,7.

Die Mittelzahl von je 3 Bestst. folgender Konstanten ist: VZ. 191,7; REICHERT-MEISSLSche Zahl 0,66; POLENSKEsche Zahl 0,36; Jodzah 133,53. Die POLENSKEsche Zahl von 2 gleichzeitig untersuchten Handelsproben betrug durchschnittlich 0,34. Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß sich das Fett der vorher nicht zubereiteten Samen von dem der zubereiteten (gerösteten, gerösteten etc.) im wesentlichen nicht unterscheidet. Zum Schluß wird noch erwähnt, daß bei allen 3 Kakaofetten in dem nach DONS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 14. 333; C. 1907. II. 1452) erhaltenen zweiten REICHERT-MEISSLSchen Destillate mit  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> nicht eine Spur eines Nd. entstand, daß es also frei von Caprylsäure war. (Pharm. Zentralhalle 49. 375—76. 14/5. [April.] München. Lab. für angew. Chemie der K. Univ.)

HEIDUSCHKA.

**Hermann Barschall**, *Über das Molekulargewicht des im Koniferenhonig vorkommenden Dextrins*. Die Verss. zur Gewinnung aschefreien Honigdextrins lieferten kein besseres Ergebnis, als ein ähnliches Verf., das von HILGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 8. I. 110; C. 1904. II. 694) benutzt worden war. Die Filtration durch Kollodiummembranen (MALFITANO, C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 660) führte ebenfalls nicht zum Ziele. Das Honigdextrin passiert eine Kollodiummembran wie ein in echter Lsg. befindlicher Stoff. Die Molekulargewichtsbestat. an aschehaltigem Honig wurden mittels der Gefrierpunktmethode ausgeführt, fußend auf dem Gesetze, daß bei Ggw. mehrerer chemisch aufeinander nicht wirkender Stoffe in gemeinschaftlicher, verd. Lsg. jeder den Gefrierpunkt so erniedrigt, als ob er allein vorhanden wäre; die Gefrierpunktserniedrigung ist dann gleich der Summe der durch jeden einzelnen Stoff bewirkten Erniedrigungen. Aus der gegebenen Übersicht der kryoskopischen Werte wird man den Schluß ziehen können, daß dem Honigdextrin ein größeres Molekül, als den Disacchariden zukommt. Nach HILGERS Analysen besitzt das Honigdextrin die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>; wenn x den Wert 2 erhält, so wäre das Mol.-Gew. 324,16. Dieser Wert liegt tief unter den hier gefundenen Zahlen u. auch unter dem Quotienten  $\frac{c}{z}$  des ascheärmsten Rohdextrins, so daß seine Unrichtigkeit auch schon unabhängig von der Aschekorrektion angenommen werden kann. Der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>8</sub> entspräche das Mol.-Gew. 486,32, während das Mittel aus den gefundenen Werten 473 beträgt. Die Übereinstimmung dieser beiden Zahlen liegt innerhalb der durch die Kompliziertheit des Verf. bedingten Fehlergrenzen. Wenn somit hiernach mit Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, daß das Honigdextrin ein Trisaccharid ist, so wird man doch, besonders mit Rücksicht auf die an der chemischen Individualität des Stoffes bestehenden Zweifel, weitere Bestätigungen für erwünscht halten müssen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 405—19. Mai. Berlin.)

PROSKAUER.

**Paula Köpcke**, *Verdorbenes Pflaumenmus*. Neben der Analyse eines als verdorben bezeichneten Pflaumenmuses (I.) wurden noch solche von zwei anderen normal schmeckenden u. aussehenden Handelsproben (II. u. III.) ausgeführt. Die Analysenresultate dieser Proben waren folgende: W. 71,05 (I.); 39,28 (II.); 49,81% (III). Flüchtige S. (als Essigsäure) 1,35; 0,12; 0,048%. Nichtflüchtige S. (als Äpfelsäure) 0,61; 1,12; 1,47%. Unlösliches 5,8; 4,99; 4,81%. Zucker (als Invertzucker) 3,97; 36,41; 29,29%. Asche 1,97; 1,64; 1,37%. Alkalität der Asche (ccm n. S.) 17,13; 19,16; 15,45%. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,166; —; —%. Polarisation der Lsg. (1 = 10) invertiert, 200 mm-Rohr +0,04; +1,14; +1,11%. Zuckerfreier Extrakt 19,18; 19,32; 16,09%. Im Mikroskop waren bei I. beträchtliche Mengen von Hefezellen zu erkennen, welche auf Pflaumenmusgelatine zahlreiche Kolonien bildeten. Nach alledem mußte angenommen werden, daß das Mus I. durch zu großen W.-Gehalt u. ungeeignete Auf-

bewahrung in Gärung übergegangen war auf Kosten des Zuckers und unter nachheriger B. von Essigsäure. (Pharm. Zentralhalle 49. 376—77. 14/5.) HEIDUSCHKA.

### Agrikulturchemie.

**G. S. Fraps**, *Die ammoniaklösliche Phosphorsäure des Bodens*. Es wird häufig angenommen, daß die nach Entfernung des Kalks mit HCl im Boden vorhandene  $\text{NH}_3$ -lösliche Phosphorsäure sich in organischer Bindung befindet u. daß dieser von einigen Autoren als „Humusphosphorsäure“ bezeichneten Phosphorsäure eine besondere Bedeutung zukomme. Unters. des Vf. über die ammoniaklösliche Phosphorsäure des Bodens haben zu den folgenden Ergebnissen geführt:

1. Mineralphosphate, besonders die Phosphate des Eisens u. des Aluminiums geben an Ammoniak Phosphorsäure ab, wenn man sie unter gleichen Bedingungen, wie den Boden mit diesem Lösungsmittel behandelt. 2. Nach der Säurebehandlung im Boden zurückbleibende absorbierte Phosphorsäure ist teilweise in  $\text{NH}_3$  l. 3. Ein Teil der sogenannten Humus-Phosphorsäure muß anorganischen Ursprungs sein. Ein Anwachsen der ammoniaklöslichen Phosphorsäure während des Zerfalls der organischen Substanz im Boden beweist nicht, daß sich der Gehalt an organischer Phosphorsäure erhöht hat. 4. Ca  $\frac{1}{10}$  der  $\text{NH}_3$ -l. Phosphorsäure einiger Minnesota-Böden ist mit dem Ton vereinigt,  $\frac{1}{10}$  mit der organischen Substanz u.  $\frac{6}{100}$  bleiben in Lsg. 5. Die mit der organischen Substanz vereinigte Phosphorsäure ist nicht beträchtlich. Ihre Menge wird nicht vergrößert, wenn man die organische Substanz bei Ggw. von Phosphorsäure fällt, noch wird sie verringert, wenn man die organische Substanz in Lsg. bringt, mit Kalk fällt, den Kalk entfernt, den Nd. in  $\text{NH}_3$  löst u. wieder fällt. Vf. nimmt an, daß sich dieser Teil der Phosphorsäure in organischer Bindung befindet. 6. Die mit dem Ton vereinigte Phosphorsäure geht wahrscheinlich nicht in Lsg., die Phosphorsäure im Filtrate ist zum größten Teil anorganischen Ursprungs u. stammt von Eisen- u. Aluminiumphosphaten. 7. Die Menge der organischen Phosphorsäure ist bedeutend kleiner, als angenommen worden ist und ist deshalb auch von geringerer agriculturreller Bedeutung. (Amer. Chem. Journ. 39. 579—86. Mai. Texas Exp. Station.)

ALEXANDER.

**H. G. Söderbaum**, *Vegetationsversuche mit gefälltem Calciumphosphat*. Die nach dem Verf. von PALMAER (D.R.P. 146060 und 157150; C. 1904. I. 232 und 1905. I. 909) hergestellten Phosphorsäuredünger hat Vf. in mehrjährigen Gefäßvers. geprüft. Vorausgesetzt, daß ihre Zus. dem eines Diphosphats entspricht, zeigen sie eine ebenso große u. ebenso andauernde Düngewrkg. wie Superphosphat u. werden wie dieses in ihrer Wrkg. durch eine reichliche Beigabe von  $\text{CaCO}_3$  nicht wesentlich beeinträchtigt. Die älteren, hauptsächlich aus Tricalciumphosphat bestehenden Prodd. besaßen dagegen eine erheblich geringere Wirksamkeit, die überdies durch  $\text{CaCO}_3$ -Zugaben noch weiter vermindert wurde. Das 1906 geprüfte, fabrikmäßig gewonnene Calciumphosphat enthielt neben 25,31% Glühverlust, 0,89% in S. unl. Stoffen, 0,59%  $\text{SiO}_2$ , 0,70%  $\text{SO}_3$ , 1,92%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 30,52%  $\text{CaO}$  und 0,70%  $\text{MgO}$  39,02%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wovon 36,66% citratlöslich (nach PETERMANN) und 16,61% in  $\text{CO}_2$ -haltigem W. (0,44 g  $\text{CO}_2$  in 1 l) l. waren. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 506—10. April. Stockholm.)

MACH.

### Mineralogische und geologische Chemie.

**J. Marcusson**, *Die optisch-aktiven Bestandteile des Erdöles*. Vf. ist es gelungen, aus künstlichen Schmierölen durch Druckdest. eine Naphtha zu erhalten, deren

Aktivität fast völlig der natürlichen gleicht. 25 g unverseifbare Anteile aus deutschem Wollfettölein ( $\alpha_D = +15^\circ$ , D.<sup>15</sup> 0,9106) wurden in einem Knierohr auf 300–360° erhitzt. Es wurden ca. 15 ccm hellgelbes Öl überdestilliert von D.<sup>15</sup> 0,858,  $\alpha_D = +5,25^\circ$ . Die Petroleumfraktion (35,7%) hatte  $\alpha_D = +2,0^\circ$ , nach Raffination mit konz.  $H_2SO_4$ ,  $\alpha_D = +1,5^\circ$ . Ebenso verhielten sich die unverseifbaren Stoffe eines Oleins, das aus Talg gewonnen war.  $\alpha_D$  vor der Dest. =  $+3,6^\circ$ ,  $\alpha_D$  des Druckdestillates =  $+1,08^\circ$ . Das Petroleum (43%) hatte  $\alpha_D = +0,44^\circ$ . Das im Rohr verbliebene Prod. enthielt neben Schmieröl asphaltartige Stoffe und festes Paraffin. Bezüglich der Einwände Vfs. gegen NEUBERGS Ansicht der B. des Erdöles aus den Proteinfettsäuren cf. Original. Wenn auch die Fäulnisfettsäuren zu der optischen Aktivität des Erdöles beitragen können, kommen sie höchstens für die optisch-aktiven Nebenbestandteile in Betracht. Ferner muß es zugegeben werden, daß, nach der Ansicht von ZALOZIECKI und KLAREFELD, Terpene und Harze an der Aktivität des Erdöles Anteil haben können, wenn auch dieses noch in keiner Weise erwiesen ist. Wahrscheinlich bedingen eine Reihe von Stoffen das Drehungsvermögen des Erdöles; nach den bisherigen Unterss. dürfte aber den Abkömmlingen des Cholesterins die Hauptrolle zukommen. (Chem.-Ztg. 32. 377–78. 11/4. u. 391. 15/4. K. Materialprüfungsamt.)

RONA.

**W. Spring**, *Weitere Mitteilung über den Ursprung der grünen Nuancen der natürlichen Wasser.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 262–72. — C. 1908. I. 1738.)

BLOCH.

**José Muñoz del Castillo**, *Die Radioaktivität der Quellen des Lerez.* Der Lerezfluß fließt im Nordosten von Spanien und ergießt sich in den atlantischen Ozean. Einige seiner Quellen sind radioaktiv, und zwar stärker als alle bisher bekannten Mineralwässer. 1 l des Wassers ruft einen Spannungsabfall von 10000 Volt pro Stunde hervor. Die Abnahme der Aktivität mit der Zeit beweist, daß dieselbe vornehmlich durch Radiumemanation bedingt ist. Ein aktivierter Draht zeigt jedoch mit großer Genauigkeit das Zerfallsgesetz des aktiven Beschlages von Aktinium. Es ist daher möglich, daß entweder diese beiden Elemente im Wasser vorhanden sind, oder daß ein neues Element vorliegt, daß seinen Eigenschaften nach zwischen Radium und Aktinium steht, und für das der Name *Gallaeium* in Vorschlag gebracht werden könnte. Der Rückstand des W. besitzt eine geringe konstante Aktivität, die bei der Analyse den Rkk. des Eisens folgt und daher möglicherweise Aktinium ist. (Arch. Se. phys. et nat. Genève [4] 25. 339–49. 15/4. Madrid. Univ.)

SACKUR.

**H. Henriet u. M. Bonyssy**, *Über den Ursprung des atmosphärischen Ozons und über die Gründe der Schwankungen der Kohlensäure der Luft.* Bestimmt man täglich den  $CO_2$ - u. Ozongehalt der Luft, so beobachtet man, daß, wenn der Ozongehalt zunimmt, der  $CO_2$ -Gehalt abnimmt u. umgekehrt. Der Ozongehalt ist am größten bei West- u. Südwestwinden, am geringsten bei Ostwind; umgekehrt ist der  $CO_2$ -Gehalt am größten bei Ost- u. Nordostwinden u. am geringsten bei Südwestwind. Der Regen bewirkt unter sonst gleichen Verhältnissen, stets eine Zunahme des Ozon- u. eine Abnahme des  $CO_2$ -Gehalts. Das Sonnenlicht beeinflusst bei völlig klarem Himmel den  $CO_2$ -Gehalt der Luft nicht merklich, erhöht aber stets den Ozongehalt derselben nicht unbedeutend. Die Nebel verursachen eine bedeutende Zunahme des  $CO_2$ -Gehalts, aber nur so lange, wie sie vorhanden sind, da sie lediglich ein Aufsteigen der  $CO_2$  in die oberen Schichten der Atmosphäre verhindern.

Das Ozon der Luft bildet sich auf Kosten des O der oberen Regionen unter

dem Einfluß der ultravioletten Sonnenstrahlen. Das Ozon wird zunächst durch den Wind, dann durch den Regen in die Nähe der Erdoberfläche gebracht. Bei ruhigem Wetter u. vollkommen durchsichtiger Atmosphäre wirken die Sonnenstrahlen auch auf die unteren Luftschichten und vermehren so deren Ozongehalt. Alle Schwankungen des  $\text{CO}_2$ -Gehalts unterhalb des normalen Gehalts rühren von der Luft der oberen Regionen her; der  $\text{CO}_2$ -Gehalt schwankt daher im umgekehrten Sinne wie der Ozongehalt. Die Veränderungen des  $\text{CO}_2$ -Gehalts oberhalb des normalen Gehalts sind stets auf lokale Erscheinungen, wie Atmen der Menschen und Tiere auf den Straßen der großen Städte, Verbrennungen in der Nähe des Ortes, wo die Luftanalyse ausgeführt wird, Fehlen von Luftströmungen während der Nebel etc., zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 977—78. [11/5.\*]) DÜSTERBEHN.

D. Smirnow, *Über den täglichen Gang des Potentialgefälles.* Man kann den täglichen Gang des Potentialgefälles als Wrkg. der niedriger liegenden Luftschicht ansehen, ohne die Wrkg. der höheren Schichten in Betracht zu ziehen. Die Veränderungen in dem Ionengehalt der niedrigeren Luftschicht sind groß genug, um die Schwankungen zu erklären. Bezüglich der meteorologischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Physikal. Ztschr. 9. 337—40. 15/5. [6/4.] St. Petersburg. Phys. Zentr. Observ.) W. A. ROTH-Greifswald.

### Analytische Chemie.

M. Pleissner, *Eine neue Tauchelektrode.* Die Best. des elektrischen Leitvermögens kann bei der Wasserunters. wertvolle Daten liefern u. eignet sich besonders zur Feststellung der Frage, ob Brunnen durch Flußwasser beeinflusst werden. Die App. zu der von F. KOHLBAUSCH angegebenen Methode der Best. des Leitvermögens mit Hilfe von Wechselströmen lassen sich mit Leichtigkeit in einen kleinen transportablen Kasten unterbringen. Er enthält zwei Trockenelemente, einen kleinen Einschalter, ein Mückentoninduktorium nach OSTWALD, eine Walzenbrücke nach KOHLBAUSCH, einen kleinen Widerstandskasten mit Widerständen von 10, 100 u. 1000 Ohm, ein Hörtelephon in Dosenform u. Antiphon, eine Tauchelektrode mit  $1\frac{1}{2}$  m langem Kabel, ein Thermometer mit  $\frac{1}{10}^\circ$  Einteilung, einen kleinen Eimer aus Emaille oder Porzellan. Die Tauchelektrode kann zwar direkt in den Flußlauf oder Brunnen eingehängt werden, häufig jedoch mißt man das Leitvermögen im Eimer selbst. Die Elektroden bei dem von Vf. beschriebenen Apparate sind aus Platindrahtnetz gebildet und dieses durch teilweises Einschmelzen starr auf einer Unterlage von Jenaer Geräteglas befestigt. Die Elektrode für Widerstände von 1000 Ohm wird aus einer weiten, unten offenen u. oben mit Kautschukstopfen verschlossenen Glasröhre hergestellt, in die eine zweite engere derart eingesetzt ist, daß sie mit ihrem zugeschmolzenen unteren Teile frei in einen Hohlraum zu hängen kommt. Dieser Teil der Innenröhre ist mit Schrot gefüllt, um den App. zu beschweren u. ihm eine sichere Stellung beim Eintauchen zu geben. Der Hohlraum füllt sich mit der zu messenden Fl., sobald der App. eingetaucht wird. In halber Höhe des Hohlraumes sind am äußeren Glasrohre an der Innenwand u. am inneren Glasrohre an der Außenwand, einander gegenüber, die beiden Zylinder aus feinschmigem Platindrahtnetz so eingeschmolzen, daß die einzelnen Drähte der Netze zur Hälfte in die Glasmasse eingebettet sind. Die Netze sind durch Platindrähte mit mehrdrätigen Leitungsschnüren verbunden. Letztere gehen durch die Wandungen der inneren Glasröhre zu den Bohrungen des Kautschukstopfens, der das äußere Rohr verschließt. — Bei Unterss. von W. mit einem spez. Widerstand von weniger als 2000 Ohm, werden die Elektroden mit Platinmohr „platinirt“. — Vf.

hat den App. kontrolliert. Nach den Verss. scheint die Stellung der beschriebenen Tauchelektrode in dem zu messenden Medium ohne Einfluß auf das Resultat der Messung des elektrischen Leitvermögens zu sein. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 444—48. Mai.)  
PROSKAUER.

**H. Wefers-Bettink**, *Auswaschen voluminöser Niederschläge*. Hierzu empfiehlt sich die Verwendung eines starkwandigen Becherglases, in welches man ein gebogenes Trichterrohr einhängt in der Weise, daß das trichterförmige Ende des Rohrs sich innerhalb des Becherglases und zwar nahe dem Boden desselben befindet. Über die in das Becherglas eingetauchte Öffnung des Trichters wird ein gehärtetes Filter gewickelt, wogegen das außerhalb des Becherglases sich befindende Ende des Trichterrohrs nach unten herabhängt und in eine durch eine Klemmschraube verschließbare Spitze ausläuft. Der App. wirkt als Heber und zieht die im Becherglas enthaltene Fl. ab, wogegen der Nd. zurückbleibt. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 597—99. 23/5. Utrecht.)  
HENLE.

**W. Bratkowski**, *Über colorimetrische Methoden*. Es werden die bekannten Prinzipien der Colorimetrie besprochen und eine Anzahl der in der Praxis gebrauchten Colorimeter beschrieben. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 159—67. 15/5.)  
HENLE.

**O. Carrasco u. E. Belloni**, *Über die Verwendung eines neuen Katalysators in dem Verfahren zur Elementaranalyse der organischen Substanzen nach Carrasco-Plancher*. Die Verwendung von Kupferoxyd oder Bleichromat bei dem Verf. von CARRASCO-PLANCHER (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. II. 608. 613; C. 1906. I. 699. 701.) besitzt den Nachteil, daß im ersteren Fall bisweilen eine schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt, im letzteren Fall das Glas stark angegriffen wird. Vff. beseitigen diese Übelstände dadurch, daß sie an Stelle von Kupferoxyd oder Bleichromat *stark platinieren, unglasierten Porzellansand* (Biskuitporzellan) verwenden. Zur Darst. des platinieren Porzellansandes (Bezugsquelle: CARLO ERBA, Mailand) zerkleinert man Tiegel aus französischem Porzellan in Bronzemörsern, sibt das Pulver durch zwei Siebe, von denen das eine 80, das andere 400 Maschen auf den qcm zählt, wäscht den auf dem letzteren Siebe zurückbleibenden Sand mit W., erhitzt ihn mit Königswasser, wäscht ihn von neuem und glüht ihn in einer Platinschale. 50 g dieses Porzellansandes befeuchtet man in einer Porzellanschale mit einer Lsg. von 1 g Platinchlorid in 20 ccm salzsaurem W., trocknet die M. auf dem Wasserbade ein, übergießt sie mit überschüssiger konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., läßt das Ganze etwa 6 Stunden stehen, gießt die überschüssige Fl. ab, trocknet die M. auf dem Wasserbade und glüht sie in einem Platintiegel. Schließlich wiederholt man die Platinierung noch einmal mit der gleichen Menge Platinchlorid. Das so gewonnene platinieren Biskuit ist äußerst wirksam. Vorteilhaft ist es, die innere Röhre des Verbrennungsapp. ebenfalls aus Biskuitporzellan herzustellen und sie in der gleichen Weise zu platinieren. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 469—73. 16/5. Chem. Lab. d. Firma CARLO ERBA in Mailand u. Dergano.)  
DÜSTERBEHN.

**J. Klimont**, *Über die Berechnung der Zusammensetzung von Steinkohlen*. Der verbrennliche Schwefel ist in die prozentuelle Zus. mit einzubeziehen, da er in der Asche nicht mit erscheint, und somit der O- und N-Gehalt ohne seine Berücksichtigung zu groß ausfallen würde. Abgesehen von der geringen Menge organisch gebundenen S stammt die Hauptmenge des verbrennlichen S aus dem Schwefelkiese, der sich nach  $2\text{FeS}_2 + 15\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$  umsetzt. Für 2S, tritt also  $\text{O}_2$  ein; somit darf nicht der gesamte verbrennliche S, sondern für 1 Teil davon nur 0,626 Teile S einbezogen werden. Es empfiehlt sich, aus der Asche die

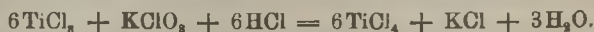
Mineralsubstanz zu berechnen, die aus ersterer durch Hinzunahme der Menge des verbrennlichen  $S \times 0,626$  entsteht. (Österr. Chem.-Ztg. [2] II. 134—35. 15/5.)

RÜHLE.

**J. J. P. Valetou**, *Über die Reaktionen der Pentathionsäure in wässriger Lösung.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 149—52. 15/5. — C. 1907. II. 1114.)

HENLE.

**Edmund Knecht**, *Volumetrische Bestimmung der Chlorate.* Zwischen Titantrichlorid und Kaliumchlorat erfolgt in Ggw. von HCl die Rk.:



Der quantitative Verlauf derselben macht sie zur Grundlage eines maßanalytischen Verf. geeignet, bei welchem der Überschuß des angewandten  $\text{TiCl}_3$  mit Ferrisalz zurücktitiert wird. Zur Ausführung einer Analyse bringt man 5 ccm konz. HCl in ein konisches Gefäß, durch welches ein dauernder Strom von Kohlenensäure geht; hierzu fügt man 50 ccm einer eingestellten  $\text{TiCl}_3$ -Leg. (1 ccm = ca. 0,0015 g Eisen; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3819; C. 1907. II. 1709) und 10 ccm der Chloratlg. (1 g in 500 ccm); nach wenigstens 3 Minuten setzt man Rhodankalium hinzu u. titriert mit Eisenalaunlg. Da die Titanleg. auf Ferrosalz eingestellt ist, so sind 6 Atome Eisen einer Molekel Chlorat äquivalent. Zur Best. von Chlorat in Chlorkalk bestimmt man das Hypochlorit durch Titration des aus KJ freigemachten J mittels Hydrosulfit in Ggw. von Essigsäure und in einer zweiten Portion Hypochlorit und Chlorat zusammen mit  $\text{TiCl}_3$ . (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 434—35. 15/5. [6/3,\*] Manchester.)

FRANZ.

**H. Droop Richmond**, *Stickstoffbestimmung. Teil I. Der Stickstofffaktor für Casein.* Da N-Bestat. in Lactalbumin u. Casein verschiedene Werte, 15,7, bezw. 14,2% N ergeben hatten, bestimmte Vf. N nach DUMAS und nach KJELDAHL und fand, daß nach DUMAS höhere Zahlen erhalten werden, weil dabei etwas CO nicht vollständig verbrennt, während die KJEHLDAHLsche Methode stets gute Resultate liefert und daher für alle Bestet. in Eiweißkörpern brauchbar ist. Der Grund für den niederen N-Wert lag an einem Fettgehalt von 1,9% des Präparates. Der N-Faktor für Casein ist also wie bisher angenommen 6,37. (The Analyst 33. 179 bis 180. Mai.)

DITTRICH.

**H. Droop Richmond**, *Stickstoffbestimmung. Teil II. Triazostickstoff.* Manche Körper mit Triazogruppen geben beim Behandeln mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  genau zwei Drittel ihres N als Gas ab, während der Rest in ein Amin übergeht; Triazoessigester lieferte dagegen 16,3% statt 21,7% N. Setzt man aber Formaldehyd zu, welcher große Neigung hat, mit den Aminen Kondensationsprodd. zu bilden, so erhält man immer richtige Resultate, u. man kann dann den Amin-N nach KJEHLDAHL bestimmen. Die Ausführung geschieht im LUNGESchen Nitrometer: 0,1 bis 0,2 g Substanz werden mit 0,2 ccm A. in dasselbe gespült, ca. 2 Tropfen 40%ig. Formaldehydsg. zugesetzt u. dann in einzelnen Portionen 10 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zuzießen gelassen. Nach dem entstehenden Aufbrausen wartet man mit dem weiteren Zusatz, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Wenn man das Gasvolumen abgelesen hat, spült man den Rückstand mit konz. Schwefelsäure in ein KJEHLDAHLsches Kölbchen, setzt Zinkstaub hinzu und führt die N-Best. aus. Wurde Formaldehyd nicht zugegeben, so roch das Gas stark nach Blausäure, welche sich durch Dest. leicht quantitativ bestimmen ließ. Ist nur eine Triazogruppe an ein C-Atom gebunden, so ist, wie die zahlreichen Analysen zeigen, der Unterschied in den Resultaten mit und ohne Formaldehyd nicht bedeutend, doch scheint derselbe die Rk. besser zu regulieren, wenn aber zwei Triazogruppen mit einem C-Atom



verbunden sind, dann muß zur Erlangung richtiger Resultate unbedingt Formaldehyd zugesetzt und außerdem eine Korrektur für CO angebracht werden. (The Analyst 33. 180—84. Mai.) DITTRICH.

J. E. Purvis und B. M. Courtauld, *Die Grenzen der Nitratbestimmung mit dem Kupfer-Zinkpaar*. Unter sonst gleichen Bedingungen entsteht in einer Eiweißleg. in Ggw. eines Kupfer-Zinkpaares mehr Ammoniak als in der Leg. selbst, während nach Zusatz von Kaliumnitrat schwankende Resultate erhalten werden, da zum Teil mehr, zum Teil aber auch weniger  $\text{NH}_3$  gefunden wird, als der zugesetzten Nitratmenge entspricht; in den letzteren Fällen läßt sich in der Leg. Nitrit nachweisen. Die Ursache der Ammoniakabspaltung aus den Eiweißkörpern liegt vielleicht in einer Wrkg. des elektrolytischen Sauerstoffs. Bei der Unters. von Abwässern auf Nitrate können in Ggw. größerer Mengen stickstoffhaltiger, organischer Substanzen durch diese Wrkg. des Kupfer-Zinkpaares recht beträchtliche Fehler entstehen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 441—46. [9/3.\*] Cambridge. ST. JOHN'S College und PEMBROKE College. Sep.) FRANZ.

W. Gemmill u. S. L. Arobbutt, *Die Bestimmung des Phosphors in Phosphorzinn*. Die Einw. von Königswasser auf eine Phosphor-Zinn-Legierung ist so heftig, daß der sich schnell entwickelnde Phosphorwasserstoff sich entzündet. Dagegen erzielt man eine ruhige Auflösung der Legierung ohne Verlust an Phosphor durch Behandlung mit Salpetersäure (D. 1,2); nach Beendigung der Rk. dampft man ein und zieht den trocknen Rückstand mit w., verd.  $\text{HNO}_3$  aus, wobei Zinndioxyd und Zinnphosphat zurückbleiben. Um nun die Phosphorsäure in eine l. Form überzuführen, schmilzt man den Rückstand entweder mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Natriumcarbonat und Schwefel, oder mit Kaliumcyanid. Im ersten Fall entsteht ein l. Gemisch von Natriumphosphat und Natriumsulfostannat, aus dessen Leg. Salzsäure Schwefelzinn fällt; letzteres schließt aber etwas Phosphorsäure ein. Aus dem Filtrat wird die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt. Durch die Cyanidschmelze wird das Zinn zu Metall reduziert; nach dem Erkalten zieht man mit W. aus, macht mit  $\text{HCl}$  sauer, kocht die Blausäure fort, neutralisiert nahezu, fällt etwas gel. Zinn mit  $\text{H}_2\text{S}$  und fällt im Filtrat die Phosphorsäure mit dem Magnesiumgemisch. Bei beiden Methoden kann die alkal. Schmelze im Porzellantiegel zu einer Verunreinigung des gefällten Phosphats durch Aluminiumoxyd und Kieselsäure führen, und in beiden Fällen ist die erste Trennung von Phosphor u. Zinn unvollständig, so daß stets eine besondere Behandlung notwendig ist.

Von diesen Nachteilen ist das folgende Verf. frei. 2—5 g der Legierung bringt man in einen 500 ccm-Kolben, der einen Tropftrichter u. ein Ableitungsrohr trägt; der Hahn des Tropftrichters ist ein Zweigegehahn u. ermöglicht den Eintritt von Gas oder Fl. in den App.; das Ableitungsrohr ist mit 3 Waschflaschen verbunden, von denen die beiden ersten mit Brom und W., die dritte nur mit Bromwasser beschickt sind. Nachdem man ca. 5 Minuten lang Kohlensäure durch den App. hat gehen lassen, läßt man 50—100 ccm konz.  $\text{HCl}$  einfließen u. erwärmt gelinde. Der entweichende Phosphorwasserstoff wird quantitativ vom vorgelegten Bromwasser absorbiert. Schließlich erhitzt man bis zum gelinden Sieden und leitet wieder Kohlendioxyd durch den App. Den Inhalt der Waschflaschen bringt man in ein Becherglas, verjagt das Brom durch Kochen, engt die Leg. etwas ein und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiummischung. Etwa vorhandenes Arsen kann nach dem Auflösen des Pyrophosphats in  $\text{HCl}$  durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 427—28. 15/5. [8/4.\*] Liverpool. The National Physical Lab.) FRANZ.

E. Wörner, *Zur Bestimmung des Phosphors in Phosphorölen*. Eine dem von XII. 2.

NEUMANN (DU BOIS-REYMONDS Arch. 1897. 552; C. 98. I. 219; Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1900. 159; C. 1900. I. 571) ausgearbeiteten Verf. zur alkalimetrischen Best. der  $H_3PO_4$  in Stoffwechselprod. ähnliche Methode zur Best. des P in Phosphorölen gibt Vf. wie folgt an: Zu 5 g Phosphoröl setzt man tropfenweise unter Schütteln 5 ccm rauchende  $HNO_3$ . Wenn die Einw. nachläßt, erwärmt man vorsichtig, bis die starke Entw. der braunen Dämpfe schwächer wird und der Rückstand sich dunkler zu färben beginnt. Unter fortwährenden gelindem Erwärmen werden tropfenweise 10 ccm Säuregemisch (gleiche Raumteile konz.  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$ ) hinzugefügt und vorsichtig weiter erwärmt, bis sich der Kolbeninhalt dunkler färbt, dann wieder  $HNO_3$  zutropfen gelassen, bis die starke Entw. der braunen Dämpfe nachläßt. Darauf erhitzt man weiter, bis  $H_2SO_4$ -Dämpfe entweichen und setzt, falls dabei die Braunfärbung nicht verschwunden ist, noch etwas  $HNO_3$  zu. Der erkaltete Rückstand wird mit 20 ccm W. verd. u. einige Minuten gekocht, mit 80 ccm W. und 30 ccm einer 50%ig. Ammoniumnitratlg. versetzt, so lange auf ca. 80° erwärmt, bis keine Blasen mehr aufsteigen und die  $H_3PO_4$  mit 25 ccm einer 10%ig. wss. Lsg. von molybdänsaurem Ammoniak (für 10—15 mg P berechnet) gefällt,  $\frac{1}{2}$  Minute durchgeschüttelt u. 15 Minuten stehen gelassen. Der Nd. wird durch Dekantieren mit k. W. säurefrei gewaschen, dann in  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH gel., ein Überschuß von 4—5 ccm Lauge hinzugegeben,  $NH_3$  durch Erhitzen ausgetrieben und nach dem Abkühlen unter Zusatz von viel Phenolphthalein mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$  zurücktitriert. 1 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH entspricht 0,5536 mg P. (Pharmaz. Ztg. 53. 398. 16/5. Posen. Chem. Abt. d. Hyg. Inst.) HEIDUSCHKA.

Paul Frlon, *Über das Mitreißen löslicher Körper durch gewisse Niederschläge*. Aus Verss. über die Mitfällung von Mg- u. La-Salzen durch  $BaSO_4$  bezüglich der Wrkg. des Mediums u. der Konzentration u. der Wertigkeit des mitgefällten Ions kommt Vf. zu folgenden Schlüssen. 1. Das Mitreißen ist stärker im basischen Medium, als im neutralen u. in diesem stärker, als im sauren. 2. Die Mitfällung nimmt mit der Konzentration des mitgerissenen Ions zu und ebenso mit dessen Wertigkeit. 3. Der fällende Nd. wirkt um so besser, je verdünnter er in Anwendung kommt.

Vf. sucht die Resultate aus den Gesetzen der Kontaktelektrizität zu deuten. Danach rührt die Ladung, welche das einzelne Teilchen aufnimmt, von  $H^+$  oder  $OH^-$  her u. nimmt bei Ggw. polyvalenter Ionen von entgegengesetzteren Vorzeichen ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 925—26. [4/5\*].) LÖB.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Verfahren zur raschen Bestimmung des Nickels in Gegenwart von Kobalt in unbestimmtem Verhältnis*. Die das Ni und Co enthaltende Lsg. wird konz., mit  $NH_3$  neutralisiert und mit gesättigter  $NH_4$ -Molybdatlg. versetzt; alsdann bringt man die Lsg. in ein für diesen Zweck eingerichtetes, am unteren Ende kalibriertes und gradiertes Glasrohr, und in ein zweites, gleiches Rohr bringt man die gleiche Menge  $NH_4$ -Molybdatlg. vermischt mit einer bekannten Menge titrierter Ni-Lsg. Man erhitzt die beiden Glasgefäße, läßt erkalten, setzt sie in eine hierfür bestimmte Zentrifuge, schleudert 2—3 Minuten lang, liest die Höhe des unl. Ni-Nd. in den beiden Glasrohren ab u. berechnet hieraus den Ni-Gehalt der zu untersuchenden Lsg. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 155—56. April.) HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Mikrochemischer Nachweis des Nickels*. Wengleich Co im Gegensatz zu Ni kein unl. Doppelsalz mit  $NH_4$ -Molybdat liefert (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 404; C. 1907. II. 1356), so hat sich doch gezeigt, daß beim Eindampfen einer Co-Lsg. mit  $NH_4$ -Molybdat ein Doppelmolybdat ausfällt, das zuweilen in vier-eckigen, rosafarbigem Lamellen erscheint. Um diese von dem entsprechenden Ni-Salz

zu unterscheiden, muß man sie im reflektierten Licht betrachten oder aber mit NaOH und  $H_2O_2$  behandeln, wodurch die Co-Molybdatkristalle geschwärzt werden, während das Ni-Salz unverändert bleibt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 156—57. April.)

HENLE.

**M. Emm. Pozzi-Escot**, *Quantitative gesonderte Bestimmung des Nickels und Kobalts in einer Lösung, die frei ist von andern Elementen.* Die das Ni und Co enthaltende Lsg. wird schwach sauer gemacht, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und in zwei Teile geteilt; in der einen Hälfte bestimmt man alsdann die Gesamtmenge an Co und Ni, entweder elektrolytisch oder gewichtsanalytisch. Die zweite Hälfte konz. man auf 10—20 ccm, schlägt das Ni in einem Erlenmeyerkolben mit  $NH_4Cl$  und h., überschüssiger  $NH_4$ -Molybdatlg. nieder, erhitzt, läßt erkalten, filtriert den Ni-Nd. in einen Goochtiegel ab, wäscht mit kaltgesättigter  $NH_4Cl$ -Lsg., löst den Nd. in 200—250 ccm h. W., versetzt mit KOH und einigen Tropfen Br und wägt das ausgeschiedene Ni entweder direkt oder löst es wiederum auf und bestimmt es durch Elektrolyse. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 157—58. April.) HENLE.

**M. Emm. Pozzi-Escot**, *Abscheidung und Bestimmung des Nickels in Gemischen mit Kobalt und allen Elementen, die durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht niedergeschlagen werden.* Handelt es sich um ein Gemisch von Ni mit Co, Fe und Mn, so löst man die analysierende Substanz auf, konzentriert, neutralisiert, und versetzt mit  $NH_4Cl$  u.  $NH_4$ -Molybdat; über das weitere Verf. ist in der Hauptsache schon früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1334; C. 1908. I. 673) berichtet worden. — Hat man es zu tun mit einem Gemisch von Ni mit Co, Fe, Zn, Mn, Cr, U, Al, Mg, Ba, Ca u. Sr, so verfährt man wie folgt. Man neutralisiert die Lsg., bis sie nur noch schwach sauer reagiert, konz., versetzt mit  $NH_4Cl$  u. h., überschüssiger  $NH_4$ -Molybdatlg., schüttelt etwa 2 Minuten bei 60—70°, läßt erkalten, filtriert u. wäscht mit k., konz.  $NH_4Cl$ -Lsg.; auf dem Filter bleiben Ni, Fe, Al, ein großer Teil des Cr, etwas Mn u. Zn, Spuren von U, u. Ca, Sr, Ba. Man kocht den Nd. mit W. u. überschüssigem  $NH_3$ , wodurch das Ni in Lsg. gebracht wird, filtriert, versetzt mit überschüssigem KOH, kocht zur Verjagung des  $NH_3$ , fügt etwas Br hinzu, filtriert das gebildete Ni-Oxyd ab, wäscht aus, löst wiederum mit Hilfe einer S. und bestimmt in der resultierenden Lsg. das Ni durch Elektrolyse. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 158—62. April. Lima.) HENLE.

**M. Emm. Pozzi-Escot**, *Rascher qualitativer Nachweis des Nickels in Gegenwart aller Elemente, die durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht niedergeschlagen werden.* Die zu untersuchende saure Lsg. wird eingedampft, partiell neutralisiert und mit einem großen Überschuß einer gesättigten, sd. Lsg. von  $NH_4$ -Molybdat versetzt; man schüttelt, läßt erkalten, filtriert, wäscht den Nd. mit einer k., gesättigten  $NH_4Cl$ -Lsg. aus und behandelt ihn mit h.  $NH_3$ -Lsg., wodurch Ni u. Zn gelöst werden. Man filtriert, fügt zum Filtrat einen großen Überschuß von KOH hinzu, erhitzt zur Verjagung des  $NH_3$ , läßt erkalten und versetzt mit Brom; bei Ggw. selbst ganz geringer Mengen von Ni tritt Schwarzfärbung ein. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 185—86. 15/5.) HENLE.

**M. Emm. Pozzi-Escot**, *Bemerkungen zu einer Notiz von Großmann und Schück über die Bestimmung des Nickels.* Die von GROSSMANN u. SCHÜCK (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 14; C. 1908. I. 1089) gemachten Ausstellungen an dem vom Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 435; C. 1907. II. 1356) vorgeschlagenen Verf. zum Nachweis des Ni bringen nichts positives, da Vf. selbst angegeben hat, welche Irrtümer bei Anwendung seiner Methode auftreten können, und wie dieselben zu vermeiden sind. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 186. 15/5.) HENLE.

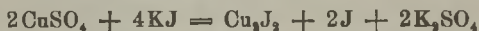
**R. B. Tatlock und E. T. Thomson, Blei in Weinstein, Wein- und Citronensäure.** Da Blei selbst in den reinsten Präparaten von Weinstein, Wein- u. Citronensäure nachzuweisen u. eine völlige Entfernung daher wohl nicht möglich ist, muß unbedingt eine Maximalgrenze für Blei in diesen Substanzen festgelegt werden, welche aber nach den Erfahrungen der Vf. höher sein kann, 0,005%, als wie sie von MACFADDEN (The Analyst **32**. 189; C. 1907. II. 185) auf Grund weniger Analysen bestimmt worden ist, nämlich nur 0,002%. — Zum Nachweis von Blei benutzen sie die colorimetrische Methode mit Ammoniumsulfid bei Ggw. von Cyanalkalium. Sie lösen 10 g Weinstein in 50 ccm W. u. 40 ccm doppelt normalem  $\text{NH}_3$ , füllen auf 100 ccm mit W. auf und filtrieren durch ein trockenes Filter; für 10 g Weinsäure nehmen sie 81 ccm 2-n.  $\text{NH}_3$  u. 9 ccm W., u. für 10 g Citronensäure 85 ccm 2-n.  $\text{NH}_3$  und 5 ccm W. Zu je 50 ccm der Filtrate geben sie 0,1 g KCN und 1 ccm farblose starke  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. und vergleichen die entstandene Färbung mit Lsgg. von bekanntem Gehalt. Einige Proben Weinstein gaben bereits in der alkalischen Lsg. eine bräunliche Färbung, welche vielleicht durch organische Substanzen veranlaßt war; vor dem Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  muß man an Normalvergleichslsgg. die dadurch nötig werdende Korrektur ermitteln und später in Abzug bringen. Ferner müssen die Vergleichslsgg. ebenfalls Weinsäure enthalten, da was. Bleislsgg. andere Resultate geben. Andere Metalle, wie Kupfer, Zinn und Eisen stören die Pb-Rk. nicht, außer wenn letzteres in größeren Mengen vorhanden ist; nur Wismut gibt eine ähnliche Färbung. Zum Nachweis benutzen sie die Rk. mit KJ: sie lösen 5 g Wein- oder Citronensäure in 50 ccm W. oder 5 g Weinstein in 27 ccm n. HCl u. 23 ccm W., fügen 1 g KJ hinzu u. filtrieren; selbst 0,1 mg Bi gibt noch eine tiefgelbe Färbung, u. der Bi-Gehalt kann mit Vergleichslsgg. von Bi-Nitrat, welche mit Wein- oder Citronensäure versetzt sind, ermittelt und von Pb in Abzug gebracht werden. (The Analyst **33**. 173—78. Mai. [1. April.])

DITTRICH.

**H. Wefers-Bettink, Entfernung von Kupfer aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten.** Man fügt zu der Cu-haltigen Fl. einige Gramm  $\text{CaCO}_3$ , erhitzt ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade, läßt erkalten und filtriert. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 599 bis 600. 23/5. Utrecht.)

HENLE.

**E. Pannain, Rasche Analyse der Bäder für Galvanoplastik.** Zur Best. von Cu und freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in galvanoplastischen Bädern gibt Vf. ein leicht anwendbares, zuverlässiges Verf. an, das auf der Kombination von zwei jodometrischen Methoden beruht. Zur Best. des Cu ermittelt man mit einer titrierten Hyposulfitlsg. die durch Einw. einer überschüssigen KJ-Lsg. auf  $\text{CuSO}_4$  nach der Gleichung:



freigemachte Jodmenge. Nach dieser ersten Titration bestimmt man die Menge der freien S., indem man in derselben Lsg. nach Zusatz von Kaliumjodat das freigemachte Jod mit Hyposulfit ermittelt. Die galvanoplastischen Bäder enthalten im Liter etwa 200 g  $\text{CuSO}_4$  u. 50 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ein bestimmtes Volumen der betreffenden Lsg. verd. man auf das 10-fache Volumen; 25 ccm der so verd. Lsg. gießt man in einen Kolben, der einen starken Überschuß von feingepulvertem KJ enthält, und titriert das Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Hyposulfit und Jodstärke. Nach der Best. des Cu fügt man eine Kaliumjodatlsg. hinzu und titriert wieder das durch die Rk. zwischen KJ und  $\text{KJO}_3$  bei Ggw. freier S. freigemachte Jod. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen erhält man die in 1 l der Badlsg. enthaltene Menge  $\text{CuSO}_4$  durch Multiplikation der Zahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Hyposulfitlsg. mit 9,98, bezw. die vorhandene Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Multiplikation mit 1,96. Zur Kontrolle bestimmt man in anderen 25 ccm der Lsg. bei gleichzeitiger Ggw. von KJ und  $\text{KJO}_3$  die

Summe von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Gaz. chim. ital. **38**. I. 352—55. 25/4. 1908. [Dez. 1907.] Rom. Chem. Lab. der Firma R. ZECCA.) ROTH-Cöthen.

**Josef Trummer**, *Über die beiden Methoden der Milchsäurebestimmung nach R. Kunz und W. Möslinger*. Bei einer vergleichenden Prüfung der genannten Verf. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß das Verf. von KUNZ (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel **4**. 673 und **6**. 721; C. **1901**. II. 601 und **1903**. II. 854) bei Anwendung einiger Modifikationen sich recht gut bewährt hat, in allen Fällen anwendbar ist und vor allem dort, wo es sich um den Nachweis von Milchsäure handelt, verlässlichere Werte liefert, wenn es auch etwas umständlicher und zeitraubender als das Verf. von MÖSLINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel **4**. 1120; C. **1902**. I. 231) ist. Die Abscheidung der in W. unl. Ba-Salze nach KUNZ ist besser mit heißgesättigtem Barytwasser als mit gepulvertem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  vorzunehmen. Aus dem eingeeengten und mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Filtrat von den unl. Ba-Salzen ist die Milchsäure bei Verwendung eines guten SCHACHERLSchen Extraktionsapp. und bei lebhaftem Durchlaufen des Ä. mindestens 36 Stdn. lang auszuziehen. Milchsäure verflüchtigt sich nicht, wenn man dem äth. Extrakt vor dem Abdampfen 30 ccm W. zugibt und beim Abdestillieren der flüchtigen SS. mit Wasserdampf eine Einengung der Fl. vermeidet. Das MÖSLINGERSche Verf. führt in Mosten und Süßweinen, sowie in Nährlegg., die Dikaliumphosphat enthalten, zu ganz unsicheren Ergebnissen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **11**. 492—505. April. Klosterneuburg. Vers.- u. Hefereinzuchtlab. d. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau.) MACH.

**Emm. Pozzi-Escot**, *Methode zur volumetrischen Bestimmung der Weinsäure in den Weinsteinen und Weinhefen*. Man erschöpft 1 g Hefe oder Rohweinstein mit sd. Soda- oder Pottaschelsg., säuert 25 ccm der im ganzen 100 ccm betragenden Fl. mit HCl an, verjagt die  $\text{CO}_2$  durch Kochen, macht mit  $\text{NH}_3$  deutlich alkal., setzt 40 ccm alkoh.  $\frac{1}{10}$ -n.- $\text{BaBr}_2$ -Lsg. u. etwa 75 ccm 95%ig. A. hinzu, schüttelt, filtriert das Bariumtartrat auf einem Goochfilter ab und wäscht es mit A. aus. Dieses Bariumtartrat kann man in  $\text{BaSO}_4$  überführen und so die Weinsäure zur Wägung bringen. Vorzuziehen ist jedoch der folgende, maßanalytische Weg. Man versetzt das Filtrat des Bariumtartratinnerschlages mit etwas W. u. überschüssigem Ammoniumoxalat, filtriert das ausgefallte Bariumoxalat ab, wäscht es mit schwach ammoniakalischem W. aus, durchstößt das Filter, spült den Nd. mit h. schwefelsäurehaltigen W. in ein Becherglas, setzt einen Überschuß von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu u. titriert die Oxalsäure mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ . Ist n die Anzahl der hierbei verbrauchten ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., so ergibt sich die in der Probe enthaltene Menge Weinsäure aus  $(40 - n) \times 0,0075 \times 4$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1031—32. [18/5.].) DÜSTERBEHN.

**H. Jessen-Hansen**, *Einige Bemerkungen über die Bangsche Methode der Zuckerbestimmung*. Bei der Darst. der Kupferlsg. für die Zuckerbest. nach BANG sind nicht nur die Temperaturgrenzen innezuhalten, sondern die vorgeschriebenen Konzentrationen der zusammenzugeießenden Fl. genau zu beobachten. Auch die Schnelligkeit des Zuflusses der Hydroxylaminlsg. (am besten 20 ccm in 15 Sekunden), die Temperatur wie das Volumen sind nicht ganz gleichgültig. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß die BANGsche Methode bequemer als die anderen zur Best. des Zuckers angegeben ist, u. daß sie bei genauer Beobachtung der Vorschriften für die meisten Zwecke genügend genau ist. (Biochem. Ztschr. **10**. 249—57. 26/5. [24/4.] Kopenhagen. Karlsberglab.) RONA.

**Artur B. Ling u. G. Cecil Jones**, *Volumetrische Bestimmung reduzierender Zucker*. Teil II. *Die Grenzen der Genauigkeit der Methode unter mustergültigen*

**Bedingungen.** Vf. prüften die von dem einen von ihnen (LING) mit RENDLE (The Analyst 30. 182; C. 1905. II. 275) angegebene Modifikation der Zuckerbestimmungsmethode auf Genauigkeit, besonders da sich herausgestellt hatte, daß dieselbe etwas niedrigere Resultate als die Gewichtsanalyae ergab. — Der Indicator hat besser folgende Zus. (die früher angegebene Menge von 50 ccm HCl war ein Druckfehler, es muß heißen 5,0 ccm): Ammoniumthiocyanat 1,5 g, Ferroammoniumsulfat 1,0 g, gew. konz. Salzsäure 2,5 g, 10 g W.; zur Entfärbung muß wenig Zinkstaub zugesetzt werden; wird dies jedoch öfters wiederholt, so wird der Indicator unwirksam. Vor Beginn der Titration gibt man etwa ein Dutzend Tropfen des Indicators auf eine glasierte Porzellanplatte und bringt dann die Proben möglichst rasch in die Mitte, nicht an den Rand dieser Tropfen. — Alle zu den Versuchen verwendeten Zucker waren möglichst rein und praktisch frei von Asche. Dieselben werden nicht genau gewogen, sondern der Gehalt der Lsgg. durch D. aus Tabellen ermittelt, da beim Lösen von Zucker in W. Kontractionen eintreten. Vf. fanden (die Einzelheiten siehe im Original), daß bei Dextrose und Invertzucker die Resultate um  $\frac{1}{400}$ , bei Maltose um  $\frac{1}{300}$ , bei Laevulose um  $\frac{1}{100}$  von dem berechneten Werte abweichen; das sind aber Resultate, welche den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen fast völlig gleichkommen. Die Methode ist also ebenso genau wie rasch ausführbar. (The Analyst 33. 160—67. Mai. (März\*.) DITTRICH.

**Artur B. Ling u. Theodore Rendle, Volumetrische Bestimmungen reduzierender Zucker.** Teil III. *Die Bestimmung von Sucrose und Invertzucker in Mischungen.* Vf. geben die auf Grund ihrer Methode (s. vorst. Ref.) bei Best. von Sucrose neben Invertzucker ermittelten nötigen Korrekturen, welche im Original nachzusehen sind. (The Analyst 33. 167—73. Mai [März\*].) DITTRICH.

**F. Tschaplowitz, Kakaobewertung. Entgegnung für Dr. H. Langbein** (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 21. 241; C. 1908. I. 975). Vf. hebt hervor, daß er in seiner früheren Arbeit (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 829; C. 1907. II. 174) die Calorien als Wertzahlen nur zur Kennzeichnung des physiologischen Wertes u. nicht des Geldwertes in seine Vergleiche eingesetzt hat. Des weiteren führt er folgendes aus: Wenn Kakao als Nahrungsmittel auf seinen physiologischen Wert geprüft werden soll, so sind sämtliche Reincalorien der einzelnen Nährstoffe zu addieren u. nicht bloß das Eiweiß in Betracht zu nehmen. Bei fortschreitender Entfettung des Kakao treten prozentisch die Eiweißkörper mehr hervor. Es wird aber hierdurch weder der physiologische Wert, noch auch der Geldwert der fettarmen Sorten erhöht, sondern das Gegenteil tritt ein, weil das Eiweiß des Kakao nur zu ca. 41% verdaulich ist und überdies der verdauliche Rest nur halb soviel Cal. für 1 kg an Kraft erzeugt (4800 Cal.) als die Kakaobutter (9300). Bei der Berechnung der Preiswerteinheiten des Kakao ist der verdauliche Anteil von Eiweiß, Fett und Kohlehydrate in Ansatz zu bringen, außerdem ist die Menge des Fettes mit 3, die des Eiweißes mit 5 zu vervielfältigen. Die angegebenen Sorten ergeben sonach bei der Berechnung der physiologischen Werte (Reincalorien) und der Preiswerteinheiten folgende Zahlen:

Ölgehalt	Rein-cal.	Wert-einheiten	Ölgehalt	Rein-cal.	Wert-einheiten
Kakao mit . . 53%	5799	2008	Van Houten . 29,25%	4404	1842,2
„ „ . . 30 „	4343	1606,4	Vero . . . . 27,02 „	4254	1601,4
„ „ . . 15 „	3391	1343,2	Monarch . . 13,19 „	3409	1370,1

Die Verdaulichkeitskoeffizienten sind bei allen 6 Sorten die gleichen aus KÖNIGS Werk. Die Zus. der letzten 3 Sorten ist aus LANGBEINS Aufsatz entnommen. Die

unverdauliche Cellulose ist nur bei den ersten 3 Sorten abgezogen worden, von den anderen war der Anteil derselben nicht bekannt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß beim Kakao mit bis zu den angegebenen Prozentsätzen fortschreitender Entblüdung sowohl der Nährwert als auch der Geldwert abnehmen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1070—73. 22/5. [17/3.] HEIDUSCHKA.

L. Vandam, *Nachweis von Fluorverbindungen in Weinen*. Mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von CARLES (Ann. Chim. analyt. appl. 13 102; C. 1908. I. 1482) wurde das früher (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 466; C. 1908. I. 294) empfohlene Verf. zum Nachweis von Fluorverbb. im Wein einer Revision unterzogen, und es wurden Verss. angestellt, betreffend die Frage, ob aus den bei der Weinbereitung verwandten Substanzen, wie Tierkohle, Tannin und Gelatine, nachweisbare Mengen F in den Wein übergehen. Es zeigte sich, daß dies, entgegen den Angaben von CARLES, nicht zutrifft. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 145—47. April.)

HENLE.

Dioscoride Vitali, *Beitrag zum Studium des Abrastols*. Vf. bespricht zuerst die Verwendung des Abrastols als Weinkonservierungsmittel. Sodann beschreibt er, wie man das unreine Salz des Handels reinigen kann, u. zwar entweder durch Behandeln mit Tierkohle, oder indem man es mittels basischem Bleiacetat fällt und durch  $H_2S$  zerlegt, die so erhaltene freie S. krystallisiert nach dem Einengen im Exsiccator in farblosen Blättchen aus und kann nun wieder durch  $CaCO_3$  und W. in reines Abrastol übergeführt werden. Ferner werden die verschiedenen bekannten Rkk. des Abrastols angeführt und noch folgende hinzugefügt: Verdampft man eine Abrastollsg. noch bei  $\frac{1}{10000}$  mit einigen Tropfen Mercuronitratlg. zur Trockne, so entsteht eine rotviolette Färbung, wird KOH hinzugefügt und das  $HgO$  abfiltriert, so ist das Filtrat gelb gefärbt. NaOH und KOH geben mit Abrastollsg. blaue Fluorescenz (Empfindlichkeit 1 : 10 000), Chlorwasser und nachheriger Zusatz von  $NH_3$  erzeugen Grünfärbung und blaue Fluorescenz. 1 ccm einer Lsg.  $\frac{1}{1000}$  zur Trockne verdampft und mit 1 Tropfen  $KNO_3$ -Lsg. und überschüssiger  $H_2SO_4$  versetzt, gibt eine Rotfärbung, die an den Wandungen der Schale violett wird. 1 Tropfen  $KNO_3$ -Lsg. färbt sich mit Spuren von Abrastol gelb, beim Verdampfen zur Trockne grün u. dann durch  $H_2SO_4$  blutrot. Beim Erwärmen einer Abrastollsg. mit Pikrinsäurelg. und einigen Tropfen  $KNO_3$ -Lsg. entsteht eine grüne Färbung, nach Zugabe von  $H_2SO_4$  eine rosenrote. FRÖHDES Reagens erzeugt mit Abrastol eine Blaufärbung (vgl. BARRAL, Journ. Pharm. et Chim. [6] 18. 206; C. 1903 II. 910). 0,001 g Abrastol können noch erkannt werden durch Erhitzen bis zur Rotglut, Aufnahme des Rückstandes mit W. u. Nachweis des Ca mittels Ammoniumoxalat u. der  $H_2SO_4$  mittels  $BaCl_2$  in dieser Lsg. Durch konz.  $HNO_3$  wird Abrastol braun (vgl. Giorn. Farm. Chim. 55. 481; C. 1907. I. 306), löst man es dann, so resultiert eine blutrote Lsg. Der Verdampfungsrückstand dieser Lsg. ist orangerot und wird beim Behandeln mit NaOH grünbraun bis braun. Verdampft man die alkal. Fl. und erhitzt den Rückstand, bis er geschmolzen und farblos ist und löst ihn in W., so läßt sich darin die  $H_2SO_4$  mittels  $BaCl_2$  nachweisen. Mit konz.  $H_2SO_4$  färbt sich diese alkal. Fl. rot. Vf. erwähnt die bekannte Tatsache, daß Abrastol mit Chininsalzlösungen Fällungen gibt, u. stellt fest, daß auch viele andere Alkaloide sich ähnlich verhalten, so z. B. Atropin, Morphin, Codein, Chinidin, Cinchonidin, Homatropin, Apomorphin, Cocain, Strychnin, Veratrin, Aconitin, Delphinin, Papaverin, Hydrazin, Narkotin, Heroin, Taxin. Nicht gefällt werden die Lsgg. von Coffein, Theobromin, Colchicin, Pseudopelletierin, Pilocarpin, Brucin, letzteres unterscheidet sich dadurch von Strychnin. Sparteinlsgg. werden grünblau gefällt. Einige der Ndd. sind im Überschuß der Alkaloidlg. l., nämlich Aconitin, Delphinin, Papaverin, Hydrastin, Narkotin u. Heroin. Keiner der Ndd. ist krystallinisch. Vf.

stellte mit verschiedenen mit W. nicht mischbaren Lösungsmitteln Verss. in bezug auf ihre Brauchbarkeit für Abrastol an, dabei zeigte sich, daß Amylalkohol und Essigäther die geeignetsten sind, in PAe. ist es unl. Verss. darüber, ob durch Behandeln von Abrastollsgg. mit Tierkohle oder mit Bleiacetat und  $H_2S$  Abrastol zurückgehalten wird, ergaben, daß Lsgg. von 0,001 g Abrastol, auf solche Weise behandelt, noch deutlich die Rkk. auf Abrastol zeigten. Zum Schluß hebt Vf. hervor, daß von den verschiedenen Bestimmungsmethoden des Abrastols in Wein, die von ihm schon früher (Giorn. Farm. Chim. 57. 58; C. 1908. I. 1579) angegebene die beste sei. (Boll. Chim. Farm. 47. 291—301. Mai.) HEIDUSCHKA.

**J. Gordon Parker u. Alex. T. Hough**, Das „Normalmachen“ von Hautpulver. Bezugsnehmend auf BENNETTs Vorschläge (Collegium 1907. 149; C. 1907. I. 1758) empfehlen Vf., um Unterschieden in den Analyseergebnissen bei Verwendung verschiedener Hautpulver vorzubeugen, PAESSLERS Hautpulver, das abgesehen von den Schwierigkeiten beim Auswaschen gute Ergebnisse liefert, als maßgebend anzusehen und andere Hautpulver auf den Säuregehalt des ersteren einzustellen. Vergleichende Verss. zwischen PAESSLERS und amerikanischem Hautpulver mit verschiedenen Gerbextrakten ergaben, daß bei einem Säuregehalte des amerikanischen Hautpulvers von 5° die mit diesem erhaltenen Werte am besten mit den mit jenem erhaltenen Werten übereinstimmen. Zur Einstellung des Säuregehaltes schütteln Vf. eine 6,5 g trockenem Hautpulver entsprechende Menge Hautpulver von bekanntem Säuregehalte (bei amerikanischem gewöhnlich 8°) mit der 10fachen Menge W., dem so viel  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zugesetzt worden ist, um den Säuregehalt des Hautpulvers auf 5° herabzusetzen. Dann wird chromiert und weiter wie üblich verfahren. Vf. empfehlen die Verwendung körnigerer, leicht auswaschbarer Hautpulver, wie amerikanischer oder Wiener, nach ihrer Einstellung gegen PAESSLERS Hautpulver (s. nachfolgendes Ref.). (Collegium 1908. 165—67. 23/5. [14/5.]) RÜHLE.

**Henry B. Procter**, Bemerkungen zur Gerbstoffanalyse. In einem Randschreiben an die Mitglieder der internationalen Kommission bespricht Vf. die Ursachen, die zu Irrtümern in den Ergebnissen des gegenwärtigen offiziellen Verf. führen können, und zeigt die Mittel, solche zu vermeiden. Was die Hautpulver angeht, so schließt sich Vf. dem Vorschlage PARKERS (s. vorst. Ref.) an. Die größten Schwierigkeiten bietet das Waschen; deswegen empfiehlt Vf., dieses zu umgehen, indem nach dem Einstellen des Säuregehaltes die Fl. vom Hautpulver in ein Meßgefäß abgossen und abgepreßt und eine dieser Flüssigkeitsmenge gleiche Menge W. wieder hinzugefügt wird. Dann wird wie üblich chromiert, das chromierte Hautpulver auf weniger als 75% Feuchtigkeitsgehalt abgepreßt, gewogen u. ohne weiteres Waschen verwendet. Bei der Berechnung der Ergebnisse ist ein jeweils zu bestimmender konstanter Abzug von etwa 7,5 mg auf 50 cem vorzunehmen für die von dem Hautpulver zurückgehaltenen l. Bestandteile der Chromlag. Weitere Bemerkungen betreffen das Chromieren (Collegium 1908. 51; C. 1908. I. 991), die Entgerbung und das Trocknen der Rückstände. (Collegium 1908. 169—72. 23/5.) RÜHLE.

**W. van Rijn**, Über das Filtrieren von Agarnährböden für Bakterien. Um das schlechte Filtrieren Agar-Agar-haltiger Nährflüssigkeiten zu vermeiden, filtriert man die geschm. M. zunächst durch Watte oder Flanell, läßt 2 Stdn. absitzen und filtriert alsdann durch ein Faltenfilter unter Verwendung eines Warmwassertrichters, dessen Mantel mit einer 30% ig.  $CaCl_2$ -Lsg. gefüllt ist; letztere erhitzt man auf 103—104°. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 635—36. 30/5. Rotterdam.) HENLE.

**Charles Vaillant**, Neue Methode, um mittels der Radiographie festzustellen, ob



ein für totgeboren erklärtes Kind gelebt oder nicht gelebt hat. Während bei einem totgeborenen Kind kein Organ radiographisch sichtbar ist, werden die durch Atemzüge mit Luft erfüllten Organe sofort sichtbar, so daß man aus dem Bilde, der Anzahl der sichtbaren Organe etc. auf die Dauer des Lebens u. auf Nahrungsaufnahme schließen kann. Vgl. C. 1908. I. 282, 758. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 921—22. [4/5\*.] Löb.

F. Utz, *Die Prüfung unserer wichtigsten Verbandmaterialien*. Vf. hat die verschiedenen Methoden zur Unters. von Verbandmaterialien in übersichtlicher Form zusammengestellt. Bei den Gehaltsbest. wurden nur solche Verf. angeführt, die sich in der Praxis bewährt haben und leicht in jeder Apotheke ausgeführt werden können. (Pharm. Zentralhalle 49. 383—89. 14/5. München.) HEIDUSCHKA.

## Technische Chemie.

Stange, *Die elektrochemische Industrie*. Bericht über die Entw. der elektrochemischen Industrie unter Angabe von Tabellen über Produktion, Einfuhr etc. (Elektrochem. Ztschr. 15. 1—5. April; 36—39. Mai; 60—63. Juni. Berlin.)

W. A. ROTH-Greifswald.

v. Buchka und Renk, *Gutachten des Reichsgesundheitsrates, betreffend die Verunreinigung der Orla und Kötschau durch gewerbliche Abwässer*. Über die Verunreinigungen der Orla und Kötschau liegen bereits zwei Gutachten des Reichsgesundheitsrates vor (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 5. 406; 14. 462; C. 89. II. 979; 98. II. 931); es handelt sich dabei um die Abwässer von Leimsiedereien, Lederfärbereien, Gerbereien und Flanell- und Tuchfabriken. Da die Klagen über die Mißstände in beiden Vorflutern nicht verstummen, trat der Reichsgesundheitsrat im Jahre 1904 in eine erneute Untersuchung dieser Angelegenheit ein. Die Verunreinigungen haben sanitäre und wirtschaftliche Mißstände, die geschildert werden, verursacht; die Kommission macht daher Vorschläge zur Abstellung derselben. Welche Reinigungsmethode für die Mischung der gewerblichen Abwässer mit denjenigen aus den anliegenden Gemeinden anzuwenden sei, soll erst durch eine Versuchskläranlage festgestellt werden; eine mechanische Vorreinigung ist jedenfalls erforderlich. Das Abwasser muß so weit gereinigt werden, daß die Mischung von Abwasser u. W. der Vorflut, selbst bei größter Schmutzwassermenge, gleichzeitigem Niederwasserstand und Sommertemperatur, weder unter Entw. von  $H_2S$  fault, noch Stoffe (Schlamm) mitbringt oder ausscheidet, welche sich in fauliger Zers. befinden, oder im Flusse in faulige Zers. übergehen können. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 261 bis 337. Mai.) PROSKAUER.

Rubner und von Buchka, *Gutachten des Reichs-Gesundheitsrates über die Ableitung cyanhaltiger Abwässer der Zuckerraffinerie zu Dessau in die Elbe*. Die Unters. wurden infolge eines großen Fischsterbens in der Elbe bei Dessau u. einer infolgedessen von den Fischereiberechtigten erhobenen Beschwerde in die Wege geleitet. Die Abwässer der Zuckerraffinerie, in die die Zuckerrübenschluppe nach dem Dessauer Verf. auf Cyanverbb. verarbeitet wird (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 609; C. 1906. I. 1766), enthalten giftige Cyanverbb.; das in der Cyanstation der Dessauer Zuckerraffinerie angewandte Verf. zur Reinigung der Abwässer von Blausäure wird daher als unzureichend bezeichnet. Die qualitative Kontrolle dieser Abwässer auf Cyanverbb. mittels der Berlinerblauk. genügt nicht, weil ihre Empfindlichkeit selbst für reine wss. Lsgg. von KCN nur bis zu 5—10 mg im l ausreicht, und weil in den Abwässern der Cyanstation Stoffe enthalten sind ( $NH_3$ , Pyridinbasen etc.),

welche die Rk. verhindern oder doch stark beeinträchtigen. Man kann sie höchstens als Vorprobe in der Weise ausführen, daß man 50 ccm des Abwassers mit 1 ccm einer 10%ig.  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. und  $\frac{1}{2}$  ccm 10%ig.  $\text{NaOH}$  versetzt und nach 5 Minuten mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuert; die Lsg. darf nicht einmal eine vorübergehende Blaufärbung zeigen. Tritt eine solche aber ein, so werden 500 ccm der Abwasserprobe nach Zusatz von 50 g  $\text{NaHCO}_3$  destilliert. Das Destillat wird in einer Vorlage mit 2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. und etwa 10 ccm verd.  $\text{HNO}_3$  so lange aufgefangen, bis es 10 ccm beträgt; es darf keinen Nd. geben, sonst enthält das Abwasser weniger als 0,5 mg KCN im l. Entsteht bei der Dest. in der Vorlage ein Nd. von  $\text{AgCN}$  und soll dessen Menge bestimmt werden, so ist der Nd. abzufiltrieren und in einem aliquoten Teil des Filtrats das überschüssige  $\text{AgNO}_3$  nach VOLHARD titrimetrisch zu bestimmen. Bei der Dest. sind Kautschukstopfen zu vermeiden. — Die *ungiftigen Cyanverbb.* in den *Abwässern* werden ermittelt, indem man den Gesamtgehalt an Cyanverbb. bestimmt und hiervon den Gehalt an giftigen Cyanverbb. abzieht. Zur *Best. des Gesamtgehaltes an Cyanverbb.* werden 500 ccm der Abwasserprobe nach Zusatz von 50 ccm einer ca. 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus einem Literkolben mit einfachem Aufsatz unter Vorlage von etwa 10 ccm W., die etwa  $\frac{1}{2}$  ccm einer 10%ig.  $\text{NaOH}$  enthalten, destilliert, bis das Destillat 100 ccm beträgt. Das alkal. reagierende Destillat darf höchstens  $\frac{1}{2}$  ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bis zum Eintritt einer Trübung gebrauchen. Dann ist im l. höchstens ein 13 mg CNK entsprechender Gehalt an Gesamtcyanverbb. vorhanden. Wird bei der Prüfung auf letztere mehr  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., als angegeben, verbraucht, so wird der Zusatz der  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bis zur eintretenden Trübung fortgesetzt und die Menge an Gesamtcyanverbb. aus der verbrauchten Anzahl ccm  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. nach Liebigs berechnet.

Die Frage, ob und in welchem Maße die ungiftigen (komplexen) Cyanverbb. Blausäure abspalten, wurde auf Grund von Verss. dahin entschieden, daß alle komplexen Cyanverbb. durch S. je nach Konzentration derselben u. der Löslichkeit dieser Cyanverbb. in W. mehr oder weniger leicht unter Entstehung von Blausäure zerlegt werden. Als besonders gefährlich in dieser Hinsicht sind Lsgg. von gelbem und rotem Blutlaugensalz, die schon bei Zimmertemperatur, selbst mit unzureichenden Mengen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Blausäure abgeben. Widerstandsfähiger gegen SS. ist Berlinerblau, ebenso der bei der Reinigung der Abwässer abfallende Blauschlamm, offenbar weil diese Stoffe in W. swl. sind; aber auch sie können durch aufeinanderfolgende Einw. von Alkalien und SS. unter B. von Blausäure zers. werden. — Vff. beleuchten dann die *Giftigkeit der Cyanverbb. auf Fische* unter Zugrundelegung der Angaben von KOBERT u. HASENBÄUMER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 97; C. 1906. I. 777). Vom theoretischen Standpunkte aus macht nicht jede kleinste Menge von giftigen Cyanverbb. ein Fluß- oder Abwasser gesundheitschädlich. Da die Blausäure indessen zu den giftigsten Stoffen gehört, so reichen schon sehr geringe Mengen bei Menschen und Tieren zur Gesundheitschädigung oder Gefährdung des Lebens aus. Daher muß ihre Entfernung aus den Abwässern auch wegen der Gefährdung der Kanalarbeiter verlangt werden. Die Giftigkeit der Blausäure erfordert das Verbot jedes, selbst eines ausnahmsweisen sehr geringen Gehaltes an giftigen Cyanverbb. (Blausäure und Alkalicyaniden) im Abwasser; im vorliegenden Falle müssen auch Eisencyanverbb. von dem Abwasser der Fabrik ferngehalten werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 338—57. Mai.) PROSKAUER.

Giuseppe Oddo, *Verwendung der sizilianischen Schwefelerze zur Schwefelsäurefabrikation*. Der Inhalt dieser Arbeit ist bereits nach Chem.-Ztg. 32. 145; C. 1908. I. 1582 referiert worden. Die vorliegende, umfangreichere Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte: I. Historischer Überblick. II. Gegenwärtige Verwendung von Schwefel, Pyriten u. anderen Schwefelverbb. zur Darst. von Schwefelsäure. a) Schwefel von

Louisiana u. Sizilien. b) Eisenpyrite (V., Verkaufspreis, Verarbeitung). c) Andere Metallschwefelverb. (Blende, Bleiglanz etc.). d) Schwefel aus Leuchtgasfabriken. III. Schwefelerze in Sizilien. a) Lage der schwefelhaltigen Gegend. b) Extraktion des Erzes. c) Gehalt des Erzes an Schwefel. d) Bereitung der Schwefelsäure aus Schwefelerz. e) Experimenteller Teil. f) Neue Öfen mit Hand- oder mechanischem Betriebe zur Verbrennung des Schwefelerzes. g) Schlußfolgerungen. Wegen der Einzelheiten muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. 38. I. 430—88. 18/5. 1908. [7/10. 1907.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Karl Zulkowski, *Ein Studienplan für die Erforschung der hydraulischen Bindemittel*. Wie sich für die Zus. der Gläser als günstigstes das Verhältnis  $(3\text{SiO}_2, \text{M}_2\text{O}) + (3\text{SiO}_2, \text{M}'\text{O})$  ergeben hat, so glaubt Vf. für den Normalzement mit einem Maximum an hydraulischen Eigenschaften die Zus.  $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{CaO}$  erkannt zu haben. Ein Hauptbestandteil des Zements ist nach Ansicht des Vfs. Dicalciummetasilicat, das aber sehr hohe Schmelztemperatur hat und beim Abkühlen zerrieselt, indem es, wie sehr wahrscheinlich gemacht worden ist, in Orthosilicat übergeht, das ein größeres spezifisches Volumen hat. Der zweite wichtige Bestandteil ist Kalkaluminat, das praktisch leichter herstellbar ist, aber sich mit W. sehr leicht löst. Die Doppelverb. beider, die der obigen normalen Zus. entspricht, bildet aber ein richtig zusammengesetztes hydraulisches Bindemittel. Ein großer Unterschied zwischen dem Normalzement und der Handelsware besteht in dem höheren Tonerdegehalt, der 18,24% beträgt, während der letztere nur 7—14% Sesquioxid enthält. Ein größerer Tonerdegehalt macht aber den Zement leichter hydratisierbar, vielleicht trägt er auch zur Erhärtung bei, und vielleicht macht der höhere Tonerdegehalt den als notwendig angesehenen Kalküberschuß entbehrlich. Die Handelszemente sind keine homogenen Prodd., sondern ein Gemisch verschiedener, ineinander gel. Doppelverb., die bei der Abkühlung der Klinker mehr oder weniger zur Abscheidung kommen. Die Darst. des Normalzements hat nur theoretisches Interesse, man könnte aber von ihm ausgehen u. durch systematisches Studium und Ersatz der einzelnen Komponenten das Wesen der hydraulischen Bindemittel erforschen. (Stahl u. Eisen 28. 690—93. 13/5.) MEUSSER.

Bernhard Feise, *Über Titan als Zusatz zum Gußeisen*. Vf. teilt Zugfestigkeits- und Elastizitätsmodulbest. mit, welche den bekannten günstigen Einfluß des Titans auf Gußeisen bestätigen. (Stahl u. Eisen 28. 697—99. Dresden.) GROSCHUFF.

W. Stahl, *Über Verbrennungs-, Überhitzungs- und Korrosionserscheinungen an Kupfer und an dessen Fabrikaten*. Zusammenfassende Schilderung dieser Erscheinungen. (Metallurgie 5. 289—92. 22/5. Hettstedt [Südharz].) GROSCHUFF.

W. Guertler, *Folgerungen für die Technik aus dem heutigen Stande unserer Kenntnis des elektrischen Leitungswiderstandes der Metallegierungen*. Im Anschluß an frühere Abhandlungen (cf. Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 397; 54. 58; C. 1907. I. 326; II. 383; Ztschr. f. Elektrochem. 13. 441; C. 1907. II. 786) kommt Vf. zu folgenden Regeln: 1. Das Suchen nach einem neuen metallischen Elektrizitätsleiter, dessen Leitfähigkeit annähernd der unserer guten Leiter Cu, Ag, Au nahe käme, ist fruchtlos. Ein Zusatz irgend welcher Art zu den Metallen kann höchstens den Sinn haben, andere technisch wichtige Eigenschaften auf Kosten der elektrischen Leitfähigkeit zu verbessern. — 2. Legierungen für elektrische Widerstände mit kleinen Temperaturkoeffizienten können nur bei den Legierungen gesucht werden, welche ihrer Hauptmenge nach aus einem oder mehreren Metallen der hochschmelzenden mischkristallbildenden Gruppe (Fe, Ni, Cu, für spezielle Zwecke

Ag, Au, Pt; Zusätze alle Metalle und viele Metalloide) bestehen. (Metallurgie 5. 292—96. 22/5.) GROSCHUFF.

**Stanislaus Njemirowsky**, *Über die hydroschweflige Säure und deren Einwirkung auf Zuckerlösungen*. Ein nach BERNTHSEN (LIEBIGS Ann. 208. 162) analysiertes Präparat von „Blankit“ enthielt 88,86% Hydrosulfit-S, 6,27% Pyrosulfit-S, 2,46% Thiosulfat-S und 1,88% Sulfat-S, doch scheint eine Änderung der Konzentration auch eine Änderung in den Analysenergebnissen und im Reaktionsprod. im Gefolge zu haben. Bei verschiedenen Konzentrationen war die Zeitdauer der gleichmäßigen S-Ausscheidung eine stufenweise und variierte in bestimmten Grenzen. Das zeigte sich auch im Verhalten zu  $\text{AgNO}_3$ . Die Methoden der Analyse nach SCHÜTZENBERGER u. EKKER liefern keine einwandfreien Resultate. — Um rasch ein Urteil über ein vorliegendes Präparat zu erhalten, trägt man 0,1—0,15 g gleichmäßig verteilt in einen Kolben ein und erhitzt im  $\text{CO}_2$ -Strom mittels eines Ölbadens auf  $220^\circ$ , bis die Substanz vom ausgeschiedenen S gleichmäßig gelb erscheint, was etwa 10 Minuten dauert (Temperatur im Innern des Kolbens  $125\text{--}130^\circ$ ). Die entweichenden Gase fängt man in einer Vorlage auf, die mit einer bestimmten Menge titrierter Jodlag. beschickt ist, und titriert diese nach beendeter Rk. zurück.

Mit diesem Präparat (100 Teile entsprechend 30,29 Teilen Jod) untersuchte der Vf. bei Zuckerlsgg. die Entfärbungseffekte, die Abscheidung der Nichtzuckerstoffe, die Viscosität und den Nachweis eventueller Inversion. Es zeigte sich, daß der durch das Hydrosulfitpulver hervorgebrachte Entfärbungseffekt beim Eindampfen der Zuckerlsg. im Verhältnis zur ursprünglichen Entfärbung ein bedeutend geringerer ist. Die beim Behandeln mit Hydrosulfit festgestellte Alkalitätsabnahme der Rohzuckerlsgg. scheint im umgekehrten Verhältnisse zur Konzentration der Lsg. zu stehen. Mit steigender Alkalität der Zuckerlsgg. nimmt das Entfärbungsvermögen des Hydrosulfits ab. Zusätze von weniger als 0,02% Hydrosulfitpulver und Behandeln der Lsgg. bei niedriger Temperatur als  $90^\circ$  lassen kaum wahrnehmbare Entfärbungen erzielen. Der Entfärbungseffekt nimmt mit steigender Temperatur zu, bei  $90^\circ$  wird das Maximum erreicht. Saccharose und Invertzucker werden durch Hydrosulfit durch den in Rohzuckerlsgg. vorhandenen Nichtzucker vor Zers. bewahrt. Die Inversionsfähigkeit der Saccharose durch Hydrosulfit nimmt mit steigender Konzentration der Lsg. ab. Das Nachdunkeln der Rohzuckerlsgg. nach dem Behandeln mit Hydrosulfit beim Abkühlen beruht nicht nur auf der Oxydation der gebildeten Leukoverbb. durch den Luft-O, sondern auch auf der Oxydation durch den bei der Rk. abgespaltenen O. Damit steht wohl auch die Viscositätszunahme beim Abkühlen der Lsg. in Zusammenhang. — Neben den Farbstoffen werden hauptsächlich die N-Verbb. der in Lsg. befindlichen Nichtzuckerstoffe vom Hydrosulfit angegriffen. Die größte N-Abnahme erleiden die Proteinstoffe, der Ammoniakstickstoff zeigt eine Zunahme. Mit steigender Konzentration der Rohzuckerlsg. nimmt die N-Abspaltung zu. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 37. 186—98. [Frühjahr 1907.] Lab. der Versuchsstat. des Zentralvereins für Rübenzuckerind. Wien.) BLOCH.

**J. Weisberg**, *Über den Gebrauch der schwefligen Säure in der Zuckerfabrikation*. Vf. glaubt nicht, daß das von FOUQUET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 733; C. 1908. I. 1651) vorgeschlagene Verf. der Verwendung von  $\text{SO}_2$  in der Zuckerfabrikation einfacher u. billiger ist als das seinige. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 916—18. April.) MEISENHEIMER.

**J. Weisberg**, *Neue Beiträge zum Studium der Pektinstoffe der Zuckerrübe; ihr Einfluß in der Analyse und ihr Verhalten in der Fabrikation*. (Vgl. Bull. de l'Assoc.

des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 511; C. 1908. I. 677.) Von den aus einem *Araban* u. einem *Galaktan* bestehenden *Pektinstoffen der Zuckerrübe* gehen bei der w. wss. Digestion 2,5–3% vom Zuckergewicht mit dem Zucker in Lsg., doch wird die Gesamtmenge durch Bleiessigsäure niedergeschlagen, wenn man dieses Reagens nicht zu lange und in nicht zu großem Überschuß einwirken läßt. Andernfalls werden die an und für sich rechtsdrehenden Pektinstoffe (Pektin und Parapektin) in die linksdrehende *Metapektinsäure* umgewandelt, welche nicht mehr durch Bleiessig, wohl aber durch Bleiessig u. Ammoniak vollständig gefällt wird. Unter normalen Arbeitsbedingungen gehen von den Pektinstoffen nicht mehr als 0,10–0,12% (berechnet auf Zucker) in den Diffusionsaft über, und diese werden bei der Carbonisierung mit dem  $\text{CaCO}_3$  vollständig niedergeschlagen. Mit den Waschwässern in den Filterpressen gehen höchstens Spuren wieder in Lsg. Metapektinsäure entsteht normalerweise nicht. Mit Hilfe von Bleiessig kann man den Gehalt des Diffusionsaftes an Pektinstoffen bestimmen u. den Grad der durch das Carbonisieren erzielten Reinigung feststellen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 902–12. April.)

MEISENHEIMER.

**Karl Votruba, Über das Entsäuern der Weine.** Zuerst stellt Vf. fest, daß die Säurevermehrung durch einen Weinsäurezusatz von 1 g pro l sehr häufig geringer ausfällt, als sie der zugefügten Weinsäuremenge entspricht, dies erklärt sich dadurch, daß die Weinsäure sich mit dem äpfelsauren u. vielleicht auch mit dem milcheauren Kalium zu Weinstein umsetzt, ein Teil des Weinstein fällt dann aus der übersättigten Lsg. aus. Die Analysenergebnisse der Entsäuerungsvers. mittels  $\text{CaCO}_3$  bestätigen, daß der Weinstein angegriffen wird, jedoch nicht in dem Maße, wie man bisher anzunehmen pflegte. Der Umstand, daß bei dem Entsäuern um 2‰ die Zus. des Weines in dem vorliegenden Vers. eine ganz normale bleibt, indem der Weinsteingehalt 1,95 g pro l beträgt, während bei der Entsäuerung um 3‰ eine beträchtliche Verminderung des Weinsteingehalts eintritt, spricht dafür, daß es nicht ratsam ist, mit dem Entsäuern über 2‰ hinauszugehen, da sonst der Weinstein verloren geht. Um Aufschluß darüber zu erhalten, in wie weit der Alkoholgehalt sowie die Menge und Art der SS. des Weines die Löslichkeit des *Weinsteins* beeinflussen, hat Vf. Löslichkeitsbest. ausgeführt, deren Resultate folgende sind: Von 10 g Weinstein werden bei 12,9° gelöst in:

Bestimmungsart	11 W.	11 W. bei Ggw. von 8 g Äpfelsäure	11 W. bei Ggw. von 5,37 g Milchsäure	11 W.-A. Mischung mit 10% (Vol.) A.	11 10‰/g. W.-A. Mischung mit 8 g Äpfelsäure	11 10‰/g. (Vol.) W.-A. Mischung mit 5,37 g Milchsäure
Mit A. gefällt . . . . .	3,6 g	5,01 g	4,6 g	2,4 g	3,4 g	3,0 g
Aus der Alkalität der Asche berechnet . . . . .	3,56 „	4,35 g	4,215 „	2,24 „	3,12 „	2,85 „
Durch direkte Filtration ermittelt . . . . .	3,7 „	—	—	2,5 „	—	—

5,37 g ‰ Milchsäure entsprachen hierbei jener Menge, die bei dem Säurerückgangsprozeß durch Zers. von 8 g Äpfelsäure gebildet wird. Ein geringer Weinsteingehalt wird in vielen Fällen unter Berücksichtigung des Alkoholgehalts Aufschluß geben können, über die ursprüngliche Qualität, bezüglich über die mit ihm vorgenommene Manipulation, zumal die Entsäuerung in der Regel bei Weinen aus minderen Jahrgängen vorgenommen wird. (Weinlaube Nr. 52. 1907. Sep. v.)

Vf. 8 Seiten. 19/5. Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefereinzuchtlab. d. K. K. höheren Lehranst. f. Wein- u. Obstbau.) HEIDUSCHKA.

**Alfred Eisenstein und Otto Rosauer, Über einige wichtigere Rohfette der Stearinindustrie.** Bei festen Fetten soll zweckmäßig die Probenahme immer von der Stelle des Gefäßes erfolgen, von der aus die Füllung stattgefunden hat. Denn Schmutz und W., die in dem während des Füllens noch fl. Fette suspendiert waren, setzen sich zum Teil an der der Einfüllöffnung entgegengesetzten Seite ab, bezw. reichern sich dort an. Man sticht also mit dem halbzylindrischen, entsprechend langen Probestecher bei Spundfässern vom Spundloche aus, bei Weichholzfässern ohne Spundloch vom Boden aus bis an die Gegenseite des Fasses. Man dreht den Stecher einigemal um seine Längsachse, zieht ihn heraus und streift die zylindrische Fettprobe in ein Sammelgefäß. Ganz besondere Sorgfalt ist bei der Probenahme von *Palmöl* nötig, das häufig einen bedeutenden Wasser- und Schmutzgehalt aufweist. Nach Analysen der Vf. von verschiedenen Palmölen zeigte es sich, daß ein hoher Schmutzgehalt mit einer hohen Säurezahl und dadurch mit dem Gehalte an freier Fettsäure Hand in Hand geht; mit wachsender Säurezahl steigt auch die Verseifungs- und Hehnerzahl. Vf. weisen noch darauf hin, wie im allgemeinen die Jodzahl des Fettes im umgekehrten Verhältnisse zum E. der Fettsäuren, dem Titer, steht. — Bei der Probeentnahme von Talg aus Weichholzfässern oder Kisten empfiehlt es sich, nach mehreren Richtungen Proben dem Fasse zu entnehmen, da der Talg von verschiedenen Schmelzen stammen kann. Die Fettsäuren von Kernaltalen zeigten einen höheren E. als die der Ausschnittalge, und zwar war bei ersteren der E. um so höher, je südlicher ihr Herkunftsort liegt, was so zu erklären ist, daß dem Talg aus Südösterreich vielfach Hammeltalg zugemischt ist. Schließlich teilen Vf. noch Analysen verschiedener *Benzinknochenfette* — bestimmt wurde wie auch bei der erwähnten Unters. der Palmöle und Talge W., Asche, Hehnerzahl, Säurezahl, freie Fettsäuren, Verseifungszahl, Jodzahl, E. der Fettsäuren — mit. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 18. 45—49.) ROTH-Cöthen.

**Rivals, Über die analytischen Charaktere der Copraöle.** Das Syndicat des Fabricants de Savons in Marseille hat im April 1905 eine Kommission eingesetzt, die sich mit der Frage der analytischen Konstanten des Copraöles beschäftigen sollte. Nach dem Bericht dieser Kommission, die zur Unters. authentisch reine Öle aus den handelsüblichen Copraarten, teils im Laboratorium, teils in Fabriken gewonnen, benutzte, sind die Jodzahlen und die Neutralisationszahlen der Fettsäuren die wertvollsten und empfindlichsten Konstanten des Copraöles. Allerdings genügen sie nicht, um immer behaupten zu können, daß ein Copraöl rein oder verfälscht ist. Das im Laboratorium gewonnene Öl zeigte eine niedrigere Säurezahl als das in den Fabriken, insbesondere das zweiter Pressung; sie schwankte, berechnet auf Ölsäure, zwischen 2,1—7,5. LAURENT (vgl. La Savonnerie Marseille vom 1. Februar 1908) hat bei der Unters. von Copraöl die Prüfung auf Sebacinsäure, LOUIS PAULMYER die Löslichkeit der Fettsäuren in A. oder noch besser in Essigsäure empfohlen, wertvoller ist die Zahl von FERRIERE, d. h. die Konstante der alkal. Sättigung der Fettsäuren. Von 22 Copraölen zeigten nur 4 FERRIERESche Zahlen unter 24, aber auch noch 23,9, bezw. 23,95. TAUREL verfährt hierbei in der Weise, daß er zur Best. der Verseifungszahl der Fettsäuren diese mit überschüssiger  $\frac{1}{2}$ -n. alkob. KOH kocht und mit  $\frac{1}{2}$ -n. HCl zurücktitriert. Im allgemeinen kann man wohl bei reinen Copraölen, abgesehen von solchen aus havarierten Kernen, eine FERRIERESche Zahl von 24 annehmen. Aus den Best. der Jodzahlen der Öle nach HÜBL und WIJS, sowie den Jodzahlen der Fettsäuren ergibt sich die Jodzahl des Copraöles zu 8 bis 9,5. Neben der Jodzahl legt Vf.

besonderen Wert auf die FERRIERsche Zahl, da sie einen Maßstab für die im Copraöl vorhandenen Fettsäuren mit niederem Molekulargewicht gibt, die ja gerade dem Copraöl den besonderen Wert in seifentechnischer Hinsicht verleihen. (Les Corps Gras industriels 34. 258—60. 15/3. 274. 1/4. u. 306—8. 15/4.) ROTH-Cöthen.

**L. Pelet-Jolivet, Die Beziehungen zwischen Färbung und Adsorption.** Da die chemische Theorie nicht überall Stich hält, hat man sich mehr physikalischen zugewendet (Oberflächenadhäsion, B. einer festen Lag.). Doch gibt es keine Theorie, die gleichzeitig alle die komplexen Erscheinungen der Färbung erklärt. Ältere Arbeiten werden kurz rekapituliert. Der Begriff Adsorption wird festgelegt für Vorgänge, die dem Verteilungsgesetz gehorchen; dabei ist der Exponent der Konzentration 1 oder größer als 1, während er bei der Adsorption kleiner als 1 ist. So fand FREUNDLICH in seiner Formel:  $x = \beta c^e$  Werte von  $e$  zwischen 0,23 u. 0,43 ( $x$  = adsorbierte Menge pro  $g$  Adsorbens,  $c$  = Konzentration nach der Adsorption). Bei der Analyse kann die Benutzung des Colorimeters allein zu schweren Irrtümern führen, doch läßt sich keine allgemein gültige Analysenmethode angeben. Die Vf. haben meist volumetrische Bestst. durch andere Farbstoffe benutzt; so wird z. B. Naphtholgelb mit Methylenblau titriert.

Eine Reihe von Farbstoffen wird untersucht; die Vf. lassen sie durch gefällte oder calcinierte Kieselsäure, Infusorienerde, Kaolin, Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd, Tierkohle, Wolle, Baumwolle, Stärke adsorbieren. Die Verss. werden bei 17° angestellt, die Versuchszeit beträgt 5 Tage. Die Resultate werden nach der Formel:  $x = \beta c^e$  berechnet, wo  $c$  zwischen 0,11 (Methylenblau—Infusorienerde) u. 0,5 (Carminindigo—Wolle) liegt, meist aber kleiner als 0,25 ist. Die sauren Farbstoffe werden nur von Wolle, Seide und den verschiedenen Arten Tierkohle adsorbiert, die basischen auch von Baumwolle, Kieselsäure, Kaolin und Hydroxyden. Mit steigender Temperatur wachsen die Exponenten  $e$  erheblich. Die Resultate schwanken stark mit dem Reinheitsgrade der Adsorptionsmittel. Bei der eigentlichen färbenden Adsorption ist  $e$  höchstens = 0,25, nur bei schwacher u. wenig haltbarer Adsorption ist  $e$  größer.  $\beta$  ist um so größer, je stärker der betr. Stoff adsorbiert, u. variiert in weit stärkeren Grenzen als  $e$  (z. B. für Carminindigo und Wolle ist  $\beta = 0,7$ , für denselben Farbstoff u. Blutkohle = 60). Wäscht man den gefärbten Körper, so gibt er bei eigentlicher färbender Adsorption relativ wenig Farbstoff wieder von sich. Die auswaschbare und die festgehaltene Menge stehen in einer direkten Beziehung u. wachsen beide mit der Konzentration, ohne dieser direkt proportional zu sein. Die basischen Farbstoffe, als Salze verwendet, spalten sich bei der Färbung, während die in Form von Salzen verwendeten sauren Farbstoffe vollständig adsorbiert werden.

Als chemische Verb. kann die Färbung nicht aufgefaßt werden; die direkte Färbung ist vielmehr ein Adsorptionsvorgang, der sich von der gewöhnlichen Adsorption durch die große Menge der nicht auswaschbaren Substanz unterscheidet. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 430—52. 15/5. [April.] Lausanne.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

**J. Grossmann, Die Gewinnung von Cyanverbindungen bei der trocknen Destillation der Steinkohle und die Behandlung der Abwässer von der Ammoniakdestillation.** (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 411; C. 1906. II. 833.) Zur Gewinnung der bei der Leuchtgasfabrikation entstehenden Cyanverbb. behandelt man die möglichst frischen, aber gut geklärten Ammoniakwässer mit einem, durch einen Vorversuch zu bestimmenden, großen Überschuß von Schwefeleisen, wobei das in der Lag. vorhandene Ammoniumcyanid in Ferrocyanid übergeführt wird. Die gut abgesetzte Fl. geht nun in die Ammoniakdestillierblase; der Ausfluß aus dieser wird dann mit

Ferro- oder Ferrichlorid gefällt u. aus den entstandenen Ndd. Natriumferrocyanid dargestellt. Die übrigbleibenden Abwässer enthalten nur noch wenig Sulfoeyanat und können daher zum Ablöschen von Koks verwendet werden. Die nicht so vorbehandelten Wässer müssen mittels Bariumcarbonat vom Calciumsulfat befreit werden u. können dann im Dampfkessel ziemlich weit konzentriert werden, worauf sie auf Thiosulfat oder Sulfoeyanat verarbeitet werden können. Die Ausbeute an Cyanverbb. ist geringer, wenn man diese aus den Ammoniakwässern isoliert, als wenn man sie aus den Gasen vor Eintritt in das W. abscheidet; die Ursache dieser Erscheinung liegt wohl darin, daß in der wss. Lsg. unter Mitwrkg. des Luftsauerstoffs das Ammoniumcyanid in Ammoniumcarbonat verwandelt wird. Wäre dies der Fall, so würde das ein weiterer Vorteil für die Abscheidung der Cyanverbb. aus wss. Lsg. sein. — Für die technischen Prozesse sind im Original Kostenberechnungen aufgestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 393—95. 30/4. [18/3.\*])

FRANZ.

Léo Vignon, *Entfernung des Kohlenoxyds aus dem Steinkohlengas*. Eine vollständige oder teilweise Entfernung des CO aus dem Steinkohlengas läßt sich auf dreierlei Weise erreichen. — 1. Durch Überleiten des zuvor vom Bzl. und den Schwefelverbb. befreiten Gases über Ni bei 250°. 4250 ccm Gas bestehend aus 2% CO<sub>2</sub>, 1% O, 3,10% N, 46,50% H, 37,70% CH<sub>4</sub> u. 9,50% CO, ergaben 2900 ccm Gas, welches 0,2% O, 4,30% N, 25,90% H, 69,40% CH<sub>4</sub> u. 0,09% CO enthielt. Bei Anwendung dieses Verf. kann man auch ein Gemisch von Steinkohlen- und Wassergas, welches z. B. aus 60 Vol. H, 40 Vol. CH<sub>4</sub> und 20 Vol. CO besteht, der Behandlung durch Ni unterwerfen, wobei man 60 Vol. CH<sub>4</sub> erhält. — 2. Durch Überleiten des zuvor vom Bzl. befreiten Gases über Eisenoxyd, wobei ein Teil des CO in CO<sub>2</sub> übergeht. Ein 9,86% CO u. 1,64% CO<sub>2</sub> enthaltendes Gas verhielt sich hierbei wie folgt:

	Temperatur	Reduktion des Vol.	CO	CO <sub>2</sub>
Eisenoxyd I. . . .	435—450°	0%	9,70	1,80
	800—900°	12,5 "	8,15	3,55
	1100°	15,2 "	7,90	3,50
Eisenoxyd II. . . .	900°	28,2 "	2,10	9,90
	1100—1200°	31,5 "	4,85	6,65
Eisenoxyd III. . . .	1000—1100°	33,3 "	3,10	10,90

3. Durch direkte Absorption mittels salzsaurer oder ammoniakal. Kupferchlorür-lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Ein 10,10—10,15% CO enthaltendes Gas verminderte seinen CO-Gehalt durch die Behandlung auf 0,90—1,10%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1033—35. [18/5.\*])

DÜSTERBEHN.

Jean Meunier, *Über die Verbrennung der Gase durch Glühen und über einige Fälle von Gaskohäsion*. Über den Inhalt der vorliegenden Abhandlung ist im C. bereits a. a. O. (C. 98. II. 1227; 1908. I. 1586. 1954. 2067) kurz berichtet worden. Zu erwähnen ist noch, daß die im Ref. C. 1908. I. 1586 genannte durchlöcherete Metallscheibe nicht aus einer Kupferlegierung, sondern aus Ni bestand. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 569—77. 20/5.)

DÜSTERBEHN.

Louis Meunier u. Alphonse Seyewetz, *Über eine neue Gerbemethode*. Unterwirft man enthaarte Haut der Einw. einer Hydrochinonlsg. bei Luftabschluß, so bleibt die Haut unverändert. Stellt man dagegen den Vers. bei Luftzutritt und in Ggw. von Alkali an, so färbt sich die Hautfaser nach und nach rosa, violett und braun. Sobald die braune Färbung erreicht ist, ist die Haut unl. und gegen sd. W. vollständig widerstandsfähig geworden. Den gleichen Prozeß erzielt man, wenn man anstatt Hydrochinon dessen Oxydationsprodd., Chinhydron oder Chinon direkt auf die



Haut wirken läßt. Durch eine Chinonlg., welche nur so viel Chinon enthält, als 1% des Hautgewichtes entspricht, wird die Faser völlig unl. gemacht, und die Haut in ein Leder verwandelt, dessen Widerstandsfähigkeit gegen W., Alkali und S. diejenige aller bis jetzt bekannten Lederarten, Chromleder eingeschlossen, übertrifft. Die Einw. des Chinons verläuft sehr rasch, wenn die Haut alkal. reagiert; saure Rk. oder Ggw. von Borax verhindert die Wrkg. Ein Teil des Chinons wird bei diesem Prozeß zu Hydrochinon reduziert. — Wie das Hydrochinon wirken mehr oder weniger rasch auch sämtliche andere Phenole, welche bei der Oxydation Chinone liefern. — Die durch Chinon gegerbte Haut läßt sich leicht färben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 987—89. [11/5.\*].) DÜSTERBEHN.

**Paul Nicolardot, Auf ungarische Art bereitete Leder: Analyse.** 4. Mitteilung. (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 166. 171. 513; C. 1908. I. 1433. 2117.) Bei der Analyse der auf ungarische Art bereiteten (weißgar gemachten) Leder hat man nicht nur die normalerweise in allen derartigen Ledern enthaltenen Stoffe, wie W., Fett, HCl,  $H_2SO_4$ ,  $Al_2O_3$  und Alkali, zu bestimmen, sondern auch auf solche Substanzen zu fahnden, welche, wie z. B. Kalk und überschüssiges Natron, bei der ungarischen Gerberei nicht notwendig sind und den Wert des Leders verringern, und endlich auch nach Beschwerungsmitteln, wie  $BaSO_4$ , Kaolin, Talkum, Sand etc., zu suchen. — Hat man nur etwa 20 g Leder zur Verfügung, so teilt man dieses Stück in 4 Teile. In dem einen Teil bestimmt man W. und Fett, verascht dann in einem Porzellantiegel das Fett und das getrocknete Leder und bestimmt in der Asche Zn, Pb, Al, Mg, fixes Alkali,  $BaSO_4$  und  $SiO_2$ . Ein zweites Stück lufttrockenen Leders behandelt man mit  $HNO_3$ , D. 1,05, leitet die sich entwickelnden Gase mit Hilfe eines Luftstromes durch bromhaltige HCl, bringt den Rückstand der  $HNO_3$ -Einw. ( $BaSO_4$  und  $SiO_2$ ) zur Wägung und bestimmt in der salpetersauren Fl.  $H_2SO_4$ , Pb, Zn, Mg, Al und Alkali. Die dritte Probe Leder verbrennt man in der Bombe und bestimmt in der Reaktionsflüssigkeit HCl und  $H_2SO_4$ . Das vierte Stück Leder dient zur Best. des  $NH_3$ ; um eine Zers. der albuminoiden Substanzen zu vermeiden, behandelt man nicht das Leder direkt, sondern das wss. Extrakt desselben mit Magnesia.

Die Ggw. von Kalk oder überschüssigem Natron in dem Leder deutet darauf hin, daß die Haut in Kalk aufgequollen oder mit Natronalaun behandelt worden ist, bezw. in sodahaltigen Äschern gelegen hat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 596—601. 20/5. Saint-Thomas-d'Aquin. Lab. der techn. Abt. der Artillerie.) DÜSTERBEHN.

**Arthur Weinschenk, Zur Naphtholgerbung.** Gegenüber den Kritikern STIASNYS, RICEVOTOS und NIERENSTEINS (Chem. Ztg. 32. 383 u. 430; C. 1908. I. 1809) hält Vf. seine Angaben aufrecht unter Hinweis auf die Prüfung seines Verf. durch PAESSLER. (Chem.-Ztg. 32. 509. 23/5. [14/5.] Mainz.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 6a. Nr. 199265 vom 8/3. 1907. [11/6. 1908].

W. A. Hirschmann, Berlin, Verfahren zum Altern alkoholischer Flüssigkeiten mittels hochgespannter Induktionsströme. Zur Beschleunigung der Alterung alkoh. Fl., wie Wein, Kognak, Arak, mittels hochgespannter Induktionsströme wird nun zwischen der Fl. und der Hochspannungsquelle (Induktor) eine Funkenstrecke oder Vakuumröhre eingeschaltet; je größer die Funkenlänge ist, je höhere Spannungen

muß der Induktor liefern, und desto höherer Spannung ist die Fl. ausgesetzt. Die Funkenstrecke wird vorteilhaft einstellbar und asymmetrisch gemacht und dient zugleich als Gleichrichter für die hochgespannten Ströme, da nur gleichgerichtete hochgespannte Ströme auf die Fl. gute Wrkgg. ausüben. Die Elektroden, die die Ströme in die Fl. hineinführen, wirken am besten, wenn sie soweit als möglich auseinander gehalten werden, so daß die ganze Flüssigkeitssäule von den Strömen beeinflusst wird.

**Kl. 8m. Nr. 198691** vom 27/2. 1906. [28/5. 1908].

**Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Präparaten von Sulfinfarbstoffen.** Die in W. und verd. Alkalien unl. oder doch swl. Sulfinfarbstoffe werden nun in alkalilösliche Form übergeführt, wenn man die Pasten der möglichst reinen Farbstoffe mit *Glucose*, am besten im Vakuum, zur Trockne bringt. Die damit u. mit verd. Ätzalkalien oder Sodaslg. erhaltenen Farblsgg. besitzen vollständig die Eigenschaften der Schwefelalkalilsgg. der betreffenden Farbstoffe, d. h. sie färben Baumwolle direkt, und die Bäder werden nahezu erschöpft. Bei dem neuen Verf. tritt nicht jene Reduktion, die man beim Erhitzen von Sulfinfarben mit konz. Lauge und *Glucose* beobachtet (vgl. Pat. 85328, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. R. 323 u. franz. Pat. 301419), sondern nur eine ganz unerhebliche, bei manchen Farbstoffen gar keine Reduktion ein.

**Kl. 8m. Nr. 198692** vom 28/8. 1906. [29/5. 1908].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Thioindigweißlösung.** Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man bei der Oxydation der 3-Oxy-(I)-thionaphthen-2-carbonsäure mit unterchloriger S. (Hypochlorit) eine Zwischenstufe vor der B. des Thioindigos, nämlich die Küpe, festhalten kann. Während nämlich in sehr stark ätzalkal. Lsg. eine Oxydation der 3-Oxy-I-thionaphthen-2-carbonsäure durch Hypochlorit überhaupt nicht stattfindet, in schwach alkal. Lsg. aber sofort der rote Farbstoff zur Abscheidung gelangt, bildet sich die Lsg. des Leukofarbstoffs, mithin eine Küpe, wenn die Lsg. des 3-oxy-I-thionaphthen-2-carbonsauren Natriums auf 1 Tl. der Carbonsäure ungefähr 3 Tle. Ätznatron enthält. Beim Einlaufen des Hypochlorits in die Lsg. der 3-Oxy-I-thionaphthen-2-carbonsäure erhält man eine gelbe bis grüngelbe Lsg., ohne daß bleibende Farbstoffausscheidung stattfindet; der Prozeß ist beendet, sobald eine bleibende Fällung des Thioindigos entsteht. Die erhaltene Küpe (Lsg. von Thioindigweiß) kann direkt zum Färben benutzt werden.

**Kl. 10b. Nr. 199169** vom 2/5. 1907. [6/6. 1908].

**G. Hagemann, Küppersteg b. Köln, Verfahren zur Überführung leicht brennbarer, flüssiger Brennstoffe, insbesondere von Petroleum in feste Form.** Feste Brennstoffe, welche ohne Rückstand, aber unter überaus reichlicher Ausscheidung von feinstem Ruß verbrennen, werden nun aus mineralischen, vegetabilischen und animalischen Ölen und anderen leicht brennbaren, fl. Körpern, z. B. Benzolen, vor allem *Petroleum*, erhalten, wenn man sie durch die Kondensationsprodukte von *Formaldehyd* mit *Aminobenzolen*, *Aminophenolen* oder deren Analogen im Entstehungszustande aufnehmen läßt. So wird z. B. festes *Petroleum* erhalten, wenn man Anilin in *Petroleum* in der Wärme löst und dazu *Formaldehydlsg.* unter Umrühren und Erwärmen gibt. Es tritt ein Emulgieren der ganzen Fl., sodann ein Gerinnen ein, und alsbald scheidet sich das Reaktionserzeugnis in fester, amorpher Form ab, von dem das Reaktionswasser abgegossen werden kann. Das bei der Rk. entstehende *Anhydroformaldehydanilin*, ein vollkommen sauerstoffreier Körper, übt keinerlei oxydierenden Einfluß beim Verbrennen der M. aus, trägt vielmehr

selbst zur Rußbildung bei und erhöht die Ausbeute beträchtlich. Der sich abscheidende Ruß ist von tief schwarzer Farbe, von sehr feiner Beschaffenheit u. mit *Lampenruß aus Petroleum* gleichartig.

**Kl. 12c. Nr. 199283** vom 29/6. 1907. [11/6. 1908].

**Emil Gminder**, Reutlingen, *Vorrichtung zum Lösen von festen Körpern in Flüssigkeiten*. Diese hauptsächlich zur Herst. von *Bleichflüssigkeit* durch Auflösen von *Chlorkalk* in W. bestimmte Vorrichtung besteht aus einem Behälter, welcher an seinem unteren Ende eine trichterartige Verengung besitzt. Diese Verengung läuft in eine Schlitzöffnung aus, welche den alleinigen unteren Auslaß aus dem Behälter bildet. In den Schlitz greift ein *Kreissägeblatt* ein, welches den Schlitz fast vollständig ausfüllt. Der zu lösende *Chlorkalk* wird in großen Mengen in den mit W. gefüllten Behälter eingeworfen, er sinkt in dem W. nach unten und wird von dem in dem Schlitz der Verengung des Behälters schnell rotierenden *Kreissägeblatt* erfaßt und zerkleinert, worauf die Lsg. durch den Schlitz an dem Sägeblatt vorbei abläuft. Es empfiehlt sich, die in dieser Weise erhaltene *Chlorkalklg.* durch eine Pumpe in den Behälter zurückzubefördern und nochmals das Sägeblatt passieren zu lassen.

**Kl. 12i. Nr. 199032** vom 1/8. 1907. [2/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 120173 vom 8/6. 1900; vgl. früheres Zus.-Pat. 156531; C. 1905. I. 53.)

**William Elworthy**, London, *Apparat zur Darstellung von Ozon*. Diese weitere Ausbildungsform des Apparates des Hauptpat. bezweckt, einen wesentlich höheren Ozonisierungsgrad zu erreichen, ohne einen in demselben Maße wachsenden Stromverbrauch aufwenden zu müssen. Zu diesem Zwecke sind bei dem neuen App. mehrere der aus einem dielektrischen Rohr mit innerem und äußerem Leiter bestehenden Ozonisierungselemente derart ineinander angeordnet, daß der äußere Leiter des einen dielektrischen Rohres gleichzeitig den inneren Leiter des dieses Rohr umgebenden nächsten Rohres bildet, wodurch eine erhebliche Steigerung der Ozonisierung der zwischen den dielektrischen Rohren u. den Leitern hindurchströmenden Luft erreicht wird.

**Kl. 12k. Nr. 198706** vom 26/9. 1906. [4/6. 1908].

**Gesellschaft für Stickstoffdünger**, G. m. b. H., Westeregeln, Prov. Sachsen, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak durch Einwirkung von Wasser auf Metallcyanide oder Metallcyanamide bei erhöhten Temperaturen*. Um die sonst sehr träge Rk. zwischen W. u. den Metallcyaniden oder Metallcyanamiden bei erhöhter Temperatur, wobei der Stickstoff derselben in Ammoniak übergeht, quantitativ durchführbar zu machen, wird nun diesen Verb. vor der Einw. des W. *Chlorcalcium* beigemischt, indem man die gepulverten Cyanverb., z. B. *Calciumcyanamid*, mit einer *Chlorcalciumlg.* zu einer Paste verreibt; diese erstarrt in kurzer Zeit zu einem festen Stein, den man in etwa eigroße Stücke zerschlägt und in einer Retorte erhitzt. Hierbei geht in sehr kurzer Zeit sämtlicher Stickstoff in Form von *Ammoniak* über, der in technisch gebräuchlicher Form aufgefangen wird. Um der Zers. des gebildeten Ammoniaks an den h. Eisenwänden vorzubeugen, kann man, wie üblich, gegen das Ende der Rk. etwas Wasserdampf in die Retorten einströmen lassen, oder man saugt, falls man kontinuierlich arbeitet, die feuchten Ammoniakgase in der Richtung ab, in welcher die zu verarbeitende M. den App. passiert. Will man das Pulvern der Substanz vermeiden, so genügt es auch schon, wenn man die Stickstoffverb. in etwa eigroße Stücke zerkleinert, diese mit konz. *Chlorcalciumlauge* vollständig durchtränkt und dann wie oben weiter verfährt. Dem *Chlorcalcium* scheint dabei eine doppelte Rolle zuzufallen. Einmal hält es in der M. das W. lange und

bei hohen Temperaturen zurück, so daß dieses genügend Zeit hat, auf die Stickstoffverb. einzuwirken, auch treibt es das W. aus dem vorhandenen Calciumhydroxyd durch B. von Oxychlorid allmählich aus; zweitens kommt seine allgemein bekannte kondensierend wirkende Eigenschaft noch in Frage.

**Kl. 12i. Nr. 198627** vom 28/4. 1906. [25/5. 1908].

Johan Jacob Rink, Kopenhagen, *Auswaschvorrichtung für Amalgame unter Verwendung von Rieselflächen*. Diese Vorrichtung soll insbesondere zur *Entamalgamierung* des bei der *Alkalichloridelektrolyse* an der Quecksilberkathode gebildeten *Alkaliamalgs* durch Behandeln mit W. u. dgl. dienen, wozu man bereits Rieselflächen verwendet u. wobei man die Auswaschung durch Kurzschließen des Amalgams mit einem elektronegativeren Metall beschleunigt hat. Bei vorliegender Vorrichtung werden nun die *Rieselflächen* zu im wesentlichen senkrecht angeordneten *Drahtnetzen* oder *durchlochten Platten*, welche einen beiderseitigen Angriff des herabrieselnden Amalgams durch die Waschflüssigkeit gestatten, ausgebildet. Zweckmäßig wird diese Auswaschvorrichtung batterieartig angeordnet in der Weise, daß die Rieselflächen abwechselnd mit Platten o. dgl. eines elektronegativeren Metalles in der Waschflüssigkeit angebracht sind, derart, daß das herabrieselnde Amalgam auf beiden Seiten dem Angriff des entstehenden Voltastromes ausgesetzt ist.

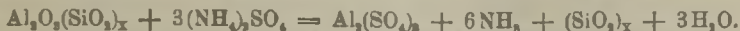
**Kl. 12i. Nr. 199218** vom 2/6. 1907. [11/6. 1908].

Carl Peter Carlson, Långbron (Dingelvik, Schweden), *Flügelrad-Verdunstungsapparat, insbesondere für die bei der Cellulosefabrikation erhaltenen Laugen*. Bei diesem App. zur Verdunstung u. Konzentration der bei der Cellulosefabrikation verwendeten Sodalaug e. dgl., nehmen rotierende Flügelräder, welche in die in einem Behälter befindliche Lauge teilweise hineintauchen, die Lauge mit hoch u. bringen sie mit oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche dahinstreichenden h. Gasen eines Ofens in Berührung u. dampfen sie so ein, wobei in dem Ofen zweckmäßigerweise eine Verbrennung von in der konz. Lauge befindlichem Harz etc. stattfindet. Es hat sich erwiesen, daß die genannten Gase Blasen aus der konz. Lauge mitbringen, welche einen Staub bilden, der mit den Gasen entweicht. Um dies zu verhindern, werden nun die Flügel oder Platten jener Flügelräder winkelrecht zur Rotationsachse, und zwar im Zickzack angeordnet, wodurch nicht nur die Gase mit der von den Flügeln aufgenommenen Lsg. in innige Berührung kommen, sondern auch der genannte Sodastaub unbedingt gegen einen der Flügel trifft und von ihm aufgefangen und zurückgehalten wird. Um ferner eine Zirkulation der Laugen in dem Verdampfungsapp. herbeizuführen, werden die Flügel des weiteren schräg zur Rotationsebene gestellt.

**Kl. 12m. Nr. 198707** vom 1/7. 1906. [2/6. 1908].

Erik Ludvig Rinman, Upsala, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von Tonerdeverbindungen*. Man hat bereits Tonerde durch Erhitzen von Ton mit Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat, Auffangen des Ammoniaks und Fällen des in W. gel. Kaliumalauns mit diesem Ammoniak unter Rückbildung des angewandten Kaliumsulfats u. Ammoniumsulfats dargestellt. Hierbei macht das Auswaschen des aus der Alaunlg. gefällten Tonerdehydrats wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumsulfats Schwierigkeiten. Das neue Verf. vermeidet diese Schwierigkeiten, es beruht auf der Beobachtung, daß Tone direkt mit Ammoniumsalzen allein zersetzbar sind, und besteht im wesentlichen darin, daß tonerdehaltige Substanzen, wie *Tonerdesilicate*, *Bauxit*, *Kaolin*, *Feldspat* usw., fein gepulvert, mit einem *Ammoniumsalz* innig gemischt und darauf bis nahe zur Dissoziations-, bezw. Reaktionstemperatur des letzteren (etwa 400°) erhitzt werden. Dabei zers. sich das Ammoniumsalz unter Ab-

scheidung von Ammoniak, und die S. des Ammoniumsulfates zers. in statu nascendi die Tonerdeverb. derart, daß sich unter Abscheidung von Kieselsäure das entsprechende Tonerdesalz bildet. Bei Verwendung des billigsten Ammoniumsulfates, des *Ammoniumsulfates*, sollte die Rk. wie folgt verlaufen:



Tatsächlich verläuft die Rk. aber nicht in dieser einfachen Weise, sondern das Aluminiumsulfat bildet im Augenblick des Entstehens mit weiterem Ammoniumsulfat *Ammoniakalaun*, ein Doppelsalz, das bis zu etwa 400° beständig ist und sich erst etwa bei und oberhalb dieser Temperatur derart zers., daß das bis zu höherer Temperatur beständige Aluminiumsulfat entsteht. — Da nun Ammoniakalaun bekanntlich die Eigenschaft besitzt, eisenfrei aus einer eisenhaltigen Lsg. auszukristallisieren, wenn die Lsg. nicht mehr Ammoniumsulfat enthält, als für die B. von  $\text{AlNH}_4 \cdot 2\text{SO}_4$  nötig ist, so kann man diesen Umstand benutzen, um eisenfreie Tonerdeverb. aus eisenhaltigen Materialien zu gewinnen, indem man so arbeitet, daß alles Aluminiumsulfat wie folgt Ammoniakalaun bildet:



Der je nachdem die Tonerde als Ammoniakalaun oder als *Aluminiumsulfat* enthaltende feste Rückstand wird mit W. ausgelaugt, wobei die unl. Kieselsäure, Eisenoxyd u. A. zurückbleiben; aus der Lsg. gewinnt man die beiden Salze durch Krystallisation. Das bei der Rk. entstehende *Ammoniak* kann in üblicher Weise kondensiert werden. Zweckmäßig führt man es aber sofort wieder in Ammoniumsulfat über, indem man es durch Schwefelsäure absorbiert. Man kann auch die erhaltene Ammoniumalaun- oder Aluminiumsulfatlsg., event. nach Umkrystallisieren der Verb., zur Absorption des Ammoniaks benutzen. Das so gewonnene Ammoniumsulfat wird dann wieder in den Kreislauf zurückgeführt. Bei der etwaigen Verarbeitung von Ammoniumalaun auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in bekannter Weise durch Erhitzen kann man die entweichende Mischung von Ammoniak, Schwefelsäure und W. mit dem bei der Rk. entstandenen Ammoniak kondensieren, wobei Rückbildung von Ammoniumsulfat stattfindet, so daß man auch hierbei einen Kreisprozeß erzielt. Die geringen Mengen an Alkalien, die im Rohmaterial etwa vorhanden sind, gehen bei der Auslaugung als Sulfate in Lsg. und können als solche in bekannter Weise nutzbar gemacht werden. Um die Rk. zu befördern und die Ausbeute an Tonerde zu erhöhen, empfiehlt es sich, die Erhitzung der Mischung von Ton u. Ammoniumsulfat in Ggw. von überhitztem Wasserdampf vorzunehmen, weil dieses, wie bekannt, die Tone hydratisiert und die Löslichkeit der Tonerde dadurch erhöht. Dieser Zusatz von Wasserdampf regelt ferner bei Benutzung schwankender Wärmequellen die Reaktionstemperatur.

Kl. 12m. Nr. 198861 vom 11/8. 1907. [6/6. 1908].

Karl Puls, Karl Krug und Norddeutsche Chemische Fabrik in Harburg, Harburg a. E., *Verfahren zur Herstellung von Barium- und Strontiumnitrat*. Zur Darst. der Nitrate werden nun an Stelle der Chlorverb. dieser Metalle, welche man bereits zur Darst. der Nitrate aus dem jetzt auf elektrochemischem Wege gewonnenen Calciumnitrat benutzt hat, die Carbonate verwendet, wobei sich von dem l. Barium- und Strontiumnitrat leicht zu trennendes Calciumcarbonat bildet. Schneller als beim einfachen Digerieren der Calciumnitratlsg. mit dem Barium- oder Strontiumcarbonat verläuft die Rk., wenn man fein gepulverten *kohlensauren Baryt* oder *kohlensauren Strontian* (künstlich gefällten oder natürlichen *Witherit* oder *Strontianit*) mit der wss. Lsg. des Calciumnitrats unter Dampfdruck und

Umrühren erhitzt, worauf das ausgeschiedene Calciumcarbonat abfiltriert und die Nitratlauge verdampft wird.

**Kl. 12m. Nr. 199248** vom 9/5. 1906. [10/6. 1908].

**Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg, Verfahren zur elektrolytischen Oxydation von Chromsulfatlösungen zu Chromsäure.** Die wesentlichen Kennzeichen dieses neuen Verf. sind, daß eine Trennung von Anoden- u. Kathodenlauge nicht erfolgt und eine Reduktion der entstehenden Chromsäure durch den an der Kathode entstehenden Wasserstoff durch Zusatz von *schwefelsauren* oder *essigsäuren* Alkalien oder eines Gemisches beider Substanzen vermieden wird, was einmal darauf zurückzuführen ist, daß das Kathodenpotential erniedrigt wird, und andererseits darauf, daß als Oxydationsprod. wesentlich Dichromat entsteht, trotzdem die entstehende S. nicht abgestumpft wird, da eine Umsetzung von Dichromat mit freier Essigsäure oder verd. Schwefelsäure erst in der Wärme vor sich geht. Der Essigsäurezusatz ist dabei so zu bemessen, daß nach durchgeführter Oxydation noch nicht so viel Schwefelsäure frei wird, daß eine Umsetzung von Dichromat in freie Chromsäure stattfindet. Als Alkalien sind besonders die geeignet, die Dichromate bilden, die erst bei höherer Temperatur eine Umsetzung mit freier S. unter B. von Chromsäure eingehen. Eine zweckmäßige Zus. des frischen Elektrolyten ist z. B. die folgende: 400 g/l  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  + aq, 150 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + aq, 150 g/l  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  + aq.

**Kl. 12n. Nr. 199107** vom 24/11. 1906. [4/6. 1908].

**Westinghouse Metal Filament Lamp Co. Ltd., London, Verfahren zur Darstellung von Wolframdioxyd.** Die Reduktion der Wolframsäure durch Erhitzen mit Kohle liefert kein einheitliches Dioxyd; solches wird nun erhalten, wenn man an Stelle von Kohle, wie bei der Eisenerzeugung, flüssige organische Substanzen als Reduktionsmittel verwendet, und zwar haben sich *aliphatische Hydroxyverbindungen*, wie *Glycerin*, *Äthylenglycol*, als sehr geeignet erwiesen. Als sehr vorteilhaft hat sich das Mengenverhältnis von 1—2 Gewichtsteilen Glycerin, Äthylenglycol oder einer äquivalenten organischen Substanz auf ungefähr 10 Gewichtsteile *Wolframtrioxyd* (*Wolframsäure*) bewährt. Die Mischung des höheren Wolframoxyds mit dem Reduktionsmittel muß eine möglichst innige sein, was dadurch erzielt werden kann, daß man dem Glycerin u. dgl. W. oder eine ähnliche, das Reduktionsmittel lösende Fl. behufs gleichmäßiger Verteilung desselben im Wolframtrioxyd (*Wolframsäure*) zusetzt. Man kann aber auch das Trioxyd mit einer beim Trocknen wieder entweichenden Lösungsflüssigkeit wie W. versetzen und das Glycerin oder das sonstige äquivalente Mittel in ungelöster Form unter stetigem Verrühren beimischen. Die M. wird nachher mäßig in der Art getrocknet, daß eine Verdampfung des Reduktionsmittels ausgeschlossen bleibt. Das so erhaltene Gemisch wird in einem feuerfesten, völlig luftdicht abschließbaren Gefäß auf helle Rotglut erhitzt u. während längerer Zeit (je nach Stoffmenge u. Temperatur ungefähr 2—5 Stunden) geglüht und dann erkalten gelassen. Bei richtiger Durchführung des Verf., wobei namentlich zu beachten ist, daß die verwendeten Substanzen völlig alkalifrei sind, erhält man einheitliches braunes *Wolframdioxyd*.

**Kl. 12o. Nr. 198482** vom 20/10. 1905. [25/5. 1908].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Estern der Cellulose mit Fettsäuren.** Das Verf. zur Darst. von Estern der Cellulose mit Fettsäuren durch Einw. der entsprechenden Säureanhydride auf rohe Cellulose in Ggw. einer die Rk. herbeiführenden S. mit und ohne Anwendung von Verdünnungsmitteln ist dadurch gekennzeichnet, daß Mono-, Di- oder Trichlorfettsäuren zur Herbeiführung der Rk. benutzt werden. Hierbei läßt sich die Esterifizierung, ohne

daß die Cellulose oder ihre Ester dadurch leiden, in der Wärme vornehmen; infolgedessen kann der Esterifizierungsprozeß in wesentlich kürzerer Zeitdauer durchgeführt werden als bei den älteren Verff. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Acetylcellulose* aus *Cellulose*, Essigsäureanhydrid und *Mono- und Trichloressigsäure*, sowie von *Propionylcellulose* aus *Cellulose*, Propionsäureanhydrid und *Monochloressigsäure* u. *Butyrylcellulose* aus *Cellulose*, Buttersäureanhydrid und *Monochloressigsäure*.

**Kl. 12o. Nr. 198483** vom 2/3. 1906. [29/5. 1908].

**Pierre Coulin**, Genf, *Verfahren zur Darstellung von Citralhydrat*. Das Verf. zur Darst. von *Citralhydrat* besteht darin, daß man die labile Verb. der *Citraldihydrodisulfosäure* in der Kälte oder bei mäßiger Temperatur mit sauren Mitteln behandelt, bis durch Alkali fast oder gar kein *Citral* mehr abgeschieden wird, und hierauf die Reaktionsmischung, bevor die Umwandlung in eine stabile Verb. stattfindet, mit Alkali versetzt. Unter den sauren Mitteln, die sich zur Hydrolyse der labilen dihydrodisulfosauren Verb. des Citrals gut eignen, sind Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure etc. zu nennen; auch die organischen SS. können hierzu verwendet werden. Bei den anderen aus Citral und Natriumsulfit oder Natriumbisulfit entstehenden Abkömmlingen lassen sich, wenn man sie ähnlich wie die labile dihydrodisulfosaure Verb. der Hydrolyse unterwirft, lange nicht so günstige Ergebnisse erzielen, wie es bei der letzteren der Fall ist; insbesondere ist bei der monohydromonosulfosauren Verb. des Citrals, bei der eine freie Doppelbindung vorhanden ist, die Ausbeute sehr gering. Das *Citralhydrat* ist ein schwach gelbliches Öl;  $K_p$ , 142—145°,  $K_p$ , 150—155°;  $D_{16}$  0,962. Es kann als Ausgangsmaterial zur Bereitung von *Pseudojononhydrat* u. dessen Homologen dienen u. auch als Ausgangsmaterial zur Darst. weiterer, in der Parfümerie u. zu anderen Zwecken verwendbarer Stoffe benutzt werden. Infolge seines eigenartigen Geruches kann das *Citralhydrat* auch selbst als Riechstoff dienen.

**Kl. 12o. Nr. 198712** vom 10/8. 1905. [2/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192075 vom 9/5. 1905; früheres Zus.-Pat. Nr. 196016; C. 1908. I. 1436.)

**Kalle & Co**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)-thionaphthencarbonsäure und von 3-Oxy(1)thionaphthen*. Durch Pat. 192075 wird ein Verfahren zur Überführung der Phenylthioglykol-o-carbonsäure in *3-Oxy(1)-thionaphthencarbonsäure* und in *3-Oxy(1)thionaphthen* geschützt, bei welchem die Ringschließung durch die wasserentziehende Wrkg. der Ätzalkalien bewerkstelligt wird. Es wurde nun gefunden, daß an Stelle der Ätzalkalien auch Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Acetaten verwendet werden kann. Es ist lediglich erforderlich, die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* mit Essigsäureanhydrid anzurühren, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Natriumacetat, und kurze Zeit mäßig zu erwärmen. Die Ringschließung erfolgt sehr rasch und sehr glatt. Erwärmt man dabei auf etwas höhere Temperatur, so erfolgt auch die Abspaltung der Kohlensäure gleichzeitig; man erhält alsdann als Reaktionsprodukt *3-Oxy(1)-thionaphthen*.

**Kl. 12o. Nr. 198713** vom 18/1. 1906. [29/5. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 196016 vom 16/10. 1905; C. 1908. I. 1436.)

**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy-1-thionaphthen-2-carbonsäure*. Das Pat. 196016, Zusatz zum Pat. 192075, betrifft ein Verf. zur Darst. der *3-Oxy-1-thionaphthen-2-carbonsäure*, gekennzeichnet durch Erhitzen eines pulverigen Gemisches von Phenylthioglykol-o-carbonsäure mit Ätz-

alkali. Es wurde nun gefunden, daß bei dem Verf. das Erhitzen auch in der Weise vorgenommen werden kann, daß man in das pulverige Gemisch von Phenylthioglykol-o-carbonsäure oder eines ihrer Salze u. Ätzalkali für ganz kurze Zeit — es genügen Bruchteile einer Minute — Wasserdampf einleitet. Das Gemisch erwärmt sich dadurch zuerst örtlich, die Temperatur steigt von selbst und setzt sich durch die ganze M. derart fort, daß die Kondensation zu der Oxythionaphthencarbonsäure ganz zu Ende geht. Das Reaktionsprod. behält dabei seine pulverige, bezw. trockene Beschaffenheit.

Kl. 12o. Nr. 198714 vom 6/11. 1906. [29/5. 1908].

Pierre Coulin, Genf, Schweiz, *Verfahren zur Isolierung eines Isomeren des Citralhydrats aus dem durch Hydratisierung der labilen dihydrodisulfosauren Verbindung des Citrals mit sauren Mitteln und Infreisetzung durch ein Alkali gewonnenen Aldehydgemische*. Das Verf. zur Isolierung eines Isomeren des Citralhydrats aus dem durch Hydratisierung der labilen dihydrodisulfosauren Verb. des Citral mit sauren Mitteln u. Infreisetzung durch ein Alkali gewonnenen Aldehydgemische ist dadurch gekennzeichnet, daß man dieses oder dessen mit Wasserdampf flüchtige Anteile mit einer wss. Lsg. von Natriumsulfit und Natriumcarbonat behandelt und die erhaltene Mischung mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Das *Iso-Citralhydrat* ist ein farbloses Öl, Kp.<sub>13</sub> 93,2—95,2°, D.<sup>15</sup> 0,964, Brechungsindex bei 26° 1,44991. Während ferner Citralhydrat mit Wasserdampf nicht flüchtig, ist das Isomere außerordentlich leicht flüchtig. Sein *Semicarbazon* schm. bei 172°, sein *Thiosemicarbazon* bei 129°. Sein Geruch erinnert an Campher. Das Isomere des Citralhydrats kann zur Darst. von neuen Körpern, insbesondere von Riechstoffen dienen. Wird es z. B. mit *Aceton* in Ggw. alkal. Agenzien kondensiert, so entsteht ein Kondensationsprod. (D.<sup>15</sup> 0,998, Kp.<sub>13</sub> 159—162°), das durch Kochen mit W. oder mit Bisulfit oder auch durch Säurewirkung in *einen Riechstoff der Formel C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>*, D.<sup>15</sup> 0,956, übergeht, Kp.<sub>16</sub> 141—145°. Wenn das Aceton durch *Methyläthylketon* ersetzt wird, so bildet sich ein Kondensationsprod., D.<sup>15</sup> 0,991, das bei 162—165° unter 16 mm Druck destilliert. Wird es ähnlich wie das Acetonkondensationsprod. behandelt, so entsteht ein *Keton der Formel C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>*, D.<sup>15</sup> 0,951, das unter 13 mm Druck zwischen 145—150° destilliert.

Kl. 12o. Nr. 198715 vom 24/4. 1907. [2/6. 1908].

Nathan Sulzberger, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Chlorals mit Säureamiden*. Das Verf. zur Herst. von Verb. des Chlorals mit *Säureamiden* ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Amide oder einfach alkylierte oder arylierte Amide von Fettsäuren mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen oder deren Substitutionsprodd. auf *Chloral* einwirken läßt.

Die Prodd. sind geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig und nicht hygroskopisch, ll. in Fetten, Ölen und Paraffin. Die Verb. von *Chloral* mit *Palmitinsäureamid*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ , ist ein weißes, kristallinisches Pulver, F. 110°. — Das aus Anilin und  $\alpha$ -Brompalmitinsäurebromid gewonnene  $\alpha$ -Brompalmitinsäureanilid gibt mit Chloral das *Chloral- $\alpha$ -brompalmitinsäureanilid*, ein fast farbloses, sich fettig anfühlendes, kristallinisches Pulver.

Kl. 12o. Nr. 198768 vom 25/6. 1907. [2/6. 1908].

C. Claeßen, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Polyglycerinen aus Glycerin*. Die Umwandlung von *Glycerin* in *Polyglycerin* durch Erhitzen unter Entfernung des sich bildenden W. wird durch Zusatz geringer Mengen von Alkali (Ätznatron, Ätzkali, Schwefelalkali, alkalische Seifen etc.) wesentlich beschleunigt. Es genügen



schon sehr geringe Mengen Alkali (0,5%); größere Mengen Alkali bewirken nicht Kondensation, sondern Spaltung des Glycerins unter Erzeugung von Ameisensäure und Oxalsäure. Die *Polyglycerine* und *Diglycerin* finden Verwendung als Zusätze zu Glycerin, das zur Darst. von nicht gefrierbaren Sprengstoffen oder zur Herst. plastischer MM. oder in der Textilindustrie benutzt werden soll.

**Kl. 12 o. Nr. 198852** vom 27/4. 1905. [6/6. 1908].

*Société Pagès Camus et Co., Paris, Verfahren zur Darstellung von Aceton durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über ein erhitztes Acetat oder eine Base.* Das Verf. zur Darst. von Aceton durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über ein erhitztes Acetat oder eine Base ist dadurch gekennzeichnet, daß Dämpfe von roher *Holzessigsäure* über die betreffende, erhitzte Base geleitet werden.

Bei diesem Verf. kann man eine bessere Ausbeute an Aceton erhalten als mit der gewöhnlichen Essigsäure von etwa 50% Essigsäuregehalt. Als rohe oder unreine Holzessigsäure bezeichnet man dasjenige Prod., welches als Destillat bei der trockenen Dest. des Holzes erhalten wird und dann durch einfache Dest. von dem Methylalkohol, Aceton u. leichte Öle enthaltenden Vorlauf u. dem in der Retorte verbleibenden Rückstand, der aus Teersubstanzen besteht, in der Hauptsache befreit ist. Diese rohe Holzessigsäure enthält etwa 6—10% Essigsäure.

**Kl. 12 p. Nr. 199108** vom 31/3. 1906. [3/6. 1908].

*Peter Bergell, Berlin, Verfahren zur Herstellung einer Doppelverbindung aus Coffein und Lithiumbenzoat.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Doppelverb. aus Coffein und Lithiumbenzoat eine besonders starke Wrkg. auf die Niere ausübt, wie die Prüfung mit der Uranmethode ergab. Diese Wrkg. erklärt sich jedenfalls durch das besondere physiologische Verhalten des Lithiums, welches wahrscheinlich auf seinem niedrigen Mol.-Gew. beruht. Bei der Darst. dieser Doppelverb. wurde gefunden, daß diese unter bestimmten Verhältnissen in kristallisierter Form erhalten werden können, nämlich wenn man 1 Mol. Coffein auf 2 Mol. Lithiumbenzoat einwirken läßt.

Läßt man 2 Mol. Lithiumbenzoat auf etwas mehr als 1 Mol. Coffein einwirken, so scheiden sich beim vorsichtigen Konzentrieren zuerst Krystallisationen aus, die aus Coffein mit wenig beigemengtem Lithiumbenzoat bestehen. Aus dem Filtrat erhält man analysenreines, beim langsamen Verdunsten in bis zu mehreren Millimetern langen Nadeln kristallisierendes *Coffeinlithiumbenzoat* von der oben angegebenen Zus. Löst man dagegen genau molekulare Mengen von 1 Mol. Coffein und 2 Mol. Lithiumbenzoat in wenig W., so erhält man beim schnellen Verdunsten bei möglichst niedriger Temperatur der konz. Lsgg. sofort das reine Prod.

Durch A. ebenso wie durch Aceton wird die Verb. zerlegt.

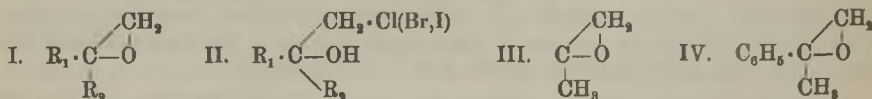
Aus den wss. Lsgg. der neuen Verb. wird durch Einleiten von Kohlensäure kein Coffein abgeschieden. Anorganische SS. und Alkalien zerlegen das Doppelsalz. Organische Lösungsmittel, z. B. Chloroform, extrahieren das Coffein.

**Kl. 12 q. Nr. 199148** vom 7/3. 1905. [3/6. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der franz. Patentanmeldung vom 22/10. 1904. gewährt)

*J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.* Die *Aminoalkohole* des Patentes 169746 (vgl. C. 1906. I. 1584) werden nun auch erhalten durch Einw. von primären oder sekundären aliphatischen Aminen auf *Alkylenoxyde*, bezw. *Äthylenoxyde* der Struktur (I), die ihrerseits dadurch erhalten werden, daß man die entsprechenden Halogenhydrine der Formel II. ( $R_1 = \text{Alkyl}$  oder Aryl oder Aralkyl;  $R_2$  desgleichen) mit Ätzkali oder Ätznatron in konz. Lsgg.

behandelt. Zur Darst. des *Dimethylaminodimethyläthylcarbinols* neben Dimethylamin dienende *Methyläthyläthylenoxyd* (*Methäthenyläthanoxyd*) wird das entsprechende Chlorhydrin,  $C_2H_5 \cdot C \cdot (CH_2Cl) \cdot OH \cdot CH_3$ , Kp.  $150^\circ$ , mit Ätznatron erhitzt; es bildet eine leicht bewegliche Fl., Kp.<sub>760</sub>  $80^\circ$ , von sehr angenehmem Geruch, die sich mit W. unter Wärmeentw., sowie mit Natriumbisulfit verbindet. — Zur Darst. des *Dimethylaminotrimethylcarbinols* dient neben Dimethylamin das *Dimethyläthylenoxyd* (*Methäthenylmethanoxyd*), Kp.  $53^\circ$ ; dieses wird aus dem entsprechenden Chlorhydrin,  $CH_3 \cdot C \cdot (CH_2Cl) \cdot OH \cdot CH_3$ , durch Erhitzen mit Alkali erhalten, leicht bewegliche Fl. von angenehmem und starkem äth. Geruch. — Zur Darst. des *Dimethylaminodimethylisoamylcarbinols* dient neben Dimethylamin das *Methylisoamyläthylenoxyd* (*Methäthenylisopentanoxyd*),  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ , III, Kp.  $147^\circ$ , D. 0,8416, welches aus dem Chlorhydrin,  $C_5H_{11} \cdot C \cdot (CH_2Cl) \cdot OH \cdot CH_3$ , erhalten wird, besitzt einen angenehmen Geruch. — Das zur Darst. des *Dimethylaminodimethylphenylcarbinols* neben Dimethylamin dienende *Methylphenyläthylenoxyd* (*Methäthenylphenoxyd* (IV.)), Kp.<sub>98</sub>  $93^\circ$ , D. 1,0436, wird aus dem entsprechenden Chlorhydrin,  $C_6H_5 \cdot$



$C \cdot (CH_2Cl) \cdot (OH) \cdot (CH_3)$ , als klare Fl. von angenehmem Geruch erhalten. Bei der Rk. bildet sich etwas *Isotropaldehyd*; läßt man auf das *Methylphenyläthylenoxyd* Methylamin einwirken, so erhält man das *Methylaminodimethylphenylcarbinol* — *Methylaminodimethyläthylcarbinol*,  $C_6H_5 \cdot C \cdot [CH_2 \cdot N(CH_3 \cdot H)] \cdot OH \cdot CH_3$ , Kp.<sub>63</sub>  $80^\circ$ , durch Einw. von Methylamin auf Methyläthyläthylenoxyd (*Methäthenyläthanoxyd*). *Divalerylderivat*, Kp.<sub>98</sub>  $162^\circ$ , dicke Fl., unl. in W., dagegen l. in konz. Säuren.

Kl. 16. Nr. 198587 vom 30/11. 1906. [25/5. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192591 vom 17/11. 1908; vgl. C. 1908. I. 500.)

**Heinrich Schröder**, Neindorf b. Hedwigsburg, *Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnatriumchlorid und Eisenchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung eines citronensäurelöslichen Phosphatdüngers*. Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß man dabei das Tonerde-Eisenphosphat durch tonerde- und eisenhaltige Calciumphosphate ersetzen kann. Demgemäß wird das tonerde- u. eisenhaltige Calciumphosphat im gemahlene Zustande mit den Chloriden von Magnesium und Calcium als solchen oder in Gestalt ihrer Verbb. mit Alkalichloriden (wie Rohkarnallit, künstlicher Karnallit), oder in Gestalt von Abfallsalzen der Salzindustrie mindestens in atomistischem Verhältnis gemischt und in geeigneten Öfen der fraktionierten Sublimation unterzogen. Zunächst sublimiert *Aluminiumchlorid*, welches man in eine möglichst konz. k. Chlornatriumlauge (Sole) leitet, wobei sich *Aluminiumnatriumchlorid* bildet. Später sublimiert dann *Eisenchlorid*, welches in besonderer Vorlage aufgefangen wird. Als Sublimationsrückstand erhält man bei Benutzung von Magnesiumchlorid oder dessen Verbb. (Karnallit etc.) *zitratlösliches Trimagnesiumphosphat*; bei der Benutzung von Calciumchlorid entfällt als Rückstand nur *Tricalciumphosphat*, das durch Behandeln mit Salzsäure in die *zitratlösliche Form* ( $Ca_3HPO_4$ ) übergeführt wird, wozu man zweckmäßig die beim Glühprozesse aus dem Überschuß an Erdalkalichloriden entweichende, sowie die bei der Zersetzung der gebildeten Chloride erhaltene Salzsäure verwendet. Das bei der Salzsäurebehandlung des Rückstandes gebildete Calciumchlorid wird durch Waschen mit W. entfernt.

**Kl. 22b. Nr. 198729** vom 6/7. 1907. [25/5. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 6/7. 1907; vgl. C. 1907. II. 2009.)

**Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung chromierbarer, blauvioletter Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.** Zu besonders schönen Effekten gelangt man nun, wenn man in dem Verf. des Hauptpat. an Stelle der dort und in den früheren Zusatzpatenten genannten Aldehyde nun *o*-Chlor-*p*-dimethylaminobenzaldehyd oder *o*-Chlor-*p*-diäthylaminobenzaldehyd mit aromatischen *o*-Oxycarbonsäuren zu Leukokörpern kondensiert und diese zu Farbstoffen oxydiert. Die Dimethylaminogruppe in Parastellung zum Methankohlenstoff treibt den Ton der chromierten Färbung nach rot hin und erzeugt ein prachtvolles lebhaftes Blauviolett. Überraschenderweise verläuft die Oxydation mittels Nitrosylschwefelsäure trotz der Dialkylaminogruppen ebenso glatt wie bei den schon beschriebenen Kombinationen. Der z. B. aus *o*-Chlor-*p*-dimethylaminobenzaldehyd und *o*-Kresotinsäure erhaltene Farbstoff stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzviolett Pulver dar, das unl. ist in W, l. in A. mit blauerer, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe; Ammoniak und Sodalsg. lösen mit trüb bordeauxroter, Natronlauge mit lebhaft blauerer Farbe. Aus der Lsg. des Ammoniumsalzes zieht er in saurem Bad auf Wolle in trübvioletten Tönen, die beim Nachchromieren in ein lebhaftes intensives Blauviolett von sehr guter Alkali- und Walkechtheit übergehen. Auch beim Drucken auf Baumwolle mittels Chromsalzen erzeugt der Farbstoff die nämliche Nuance. Einen ähnlichen Farbstoff mit etwas blauerer Nuance der chromierten Färbung erhält man aus *o*-Chlor-*p*-diäthylaminobenzaldehyd.

**Kl. 42i. Nr. 198666** vom 11/8. 1907. [27/5. 1908].

**Carl Heinel, Friedenau b. Berlin, Verfahren zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts von Luft und Gasen unter dem Eispunkt mit Hilfe von Psychrometern oder Hygrometern.** Die Feuchtigkeit der Luft, insbesondere mittels des Psychrometers zu messen, ist schwierig, sobald die Luft eine Temperatur von unter  $0^{\circ}$  hat, u. man hat versucht, die entstehenden Schwierigkeiten dadurch zu beseitigen, daß man dem W. durch welches die Quecksilberkugel des nassen Thermometers befeuchtet wird, Salz zusetzt, um das Gefrieren des Benetzungsrohres zu verhindern, was aber die Benutzung bei einer großen Reihe von Messungen erschwert, da die Konzentration des Salzwassers sich ändert und das Maß der Konzentration Einfluß hat auf die Anzeige des nassen Thermometers. Nach dem neuen Verf. soll die Luft in solchen Fällen, vorteilhaft mittels elektrischer Widerstände, über  $0^{\circ}$  erwärmt werden. Wenn man aus der zu untersuchenden Luft von  $-x^{\circ}$ , z. B. durch einen Ventilator, einen Teil entnimmt, denselben auf  $+y^{\circ}$  erwärmt und ihn dann über ein Psychrometer schiebt, so kann aus der Psychrometerangabe der relative und absolute Feuchtigkeitsgehalt der Luft von  $+y^{\circ}$  bestimmt werden. Wenn durch geeignete Bauweise des Meßinstruments dafür gesorgt wird, daß ferner der absolute Feuchtigkeitsgehalt der Luft auf dem Wege durch den Ventilator bis zum Psychrometer sich nicht ändert, so kann man aus dem absoluten Feuchtigkeitsgehalt der auf  $y^{\circ}$  erwärmten Luft den relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft von  $-x^{\circ}$  berechnen. Es sind also 3 Ablesungen nötig: 1. Temperatur  $-x^{\circ}$  der Luft vor dem Ventilator. 2. Anzeige  $+y^{\circ}$  des trockenen Thermometers, und 3. Anzeige  $z^{\circ}$  des nassen Thermometers. Dasselbe Verf. wird ebenso bei den Haarhygrometern, da diese ebenfalls unter  $0^{\circ}$  versagen, mit Vorteil angewendet.

## Bibliographie.

- Beretta, A. A.**, Radio e Radioattività. Pavia 1907. 8. 84 pg.
- Biechele, M.**, Reaktionen der für die Pharmazie wichtigeren Verbindungen. Stuttgart 1908. 8. 138 SS. Mark 2,40.
- Düring, F.**, Übersicht über die Deutschen Reichspatente betr. „Heilmittel und Desinfektionsmittel“. Gräfenheinen 1908. 8. 116 SS.
- Eder, J. M.**, Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der K. K. Graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. Halle 1908. 8. XVI und 233 SS. kart. Mark 3.
- Elbs, K.**, Die Akkumulatoren. Gemeinfaßliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung u. Behandlung. 4., vermehrte Auflage. Leipzig 1908. 8. 48 SS. mit 3 Figuren. Mark 1.
- Erban, F.**, Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker, Coloristen u. Ingenieure in Färbereien, Druckereien, Farben-, Lack- u. Papierfabriken. Halle 1908. gr. 8. mit 21 Figuren. Mark 5,20.
- Euler, H.**, Växtkemi. Dess grunder och resultat. Del I: Det kemiska materialet. Stockholm 1907. 8. 268 pg. Mark 5.
- Goodchild, W.**, Precious Stones. With a chapter on artificial Stones by R. DYKES. London 1908. 8. 320 pg. with illustrations. cloth. Mark 6,20.
- Jahresbericht** über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik, für das Jahr 1907. Jahrgang 53 (Neue Folge. Jahrg. 38). Bearbeitet von **F. Fischer**. Abteilung 1: Unorganischer Teil. Leipzig 1908. gr. 8. XXXV u. 658 SS. mit 238 Figuren. Mark 15.
- Kayser, E.**, Lehrbuch der Geologie. (2 Teile.) Teil II: Geologische Formationskunde. 3. Auflage. Stuttgart 1908. gr. 8. X u. 741 pg. mit 90 Tafeln und 150 Figuren. Mark 10,80.  
Teil I (Allgemeine Geologie). 2. Aufl. 1905. 737 SS. mit 483 Figuren. Mark 18,40.
- Lommel, E. v.**, Lehrbuch der Experimentalphysik. 16., neubearbeitete Auflage. herausgegeben von **W. König**. Leipzig 1908. gr. 8. X u. 631 SS. mit 1 colorierten Spektraltafel und 438 Figuren. Mark 6,60.
- Menschutkin, B.**, Leben und Tätigkeit von **N. A. MENSCHUTKIN**. (Russisch.) St. Petersburg 1908. 8. 381 SS. mit 2 Bildnissen.
- Naphthaindustrie**, Die Bakuische, im Jahre 1906. Band I. (Russisch.) Baku 1906. 4. mit Karten u. Figuren.  
Preis des vollständiges Werkes (2 Bände) Mark 12.
- Prjanischnikow, D.**, Pflanzenchemie. Lieferung 1: Kohlenwasserstoffe u. einige sie begleitende Stoffe. (Russisch.) Moskau 1908. 8. 162 SS. Mark 3.
- Realenzyklopädie** der gesamten Pharmazie. Begründet von **E. GEISSLER** und **J. MOELLER**. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von **J. Moeller** und **H. Thoms**. Band 10. Wien 1908. Lex. 8. 732 SS. mit Abbildungen. Jeder Band Mark 18.
- Sackur, O.**, Die chemische Affinität und ihre Messung. Braunschweig 1908. 8. VIII und 129 SS. mit 5 Figuren. Mark 4.
- Ullmann, F.**, Organisch-chemisches Praktikum. Leipzig 1908. 8. mit 26 Figuren. Leinenband. Mark 6.